

Nanopartikuläre 3d-Übergangsmetallnitride aus flüssigem Ammoniak

Nanoparticulate 3d transition metal nitrides from liquid ammonia



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

**Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur

(Dr.-Ing.)

Dissertation

von Anne-Marie Caroline Zieschang, M. Sc.

Erstgutachterin: Prof. Dr. Barbara Albert

Zweitgutachter: Prof. Dr. Jörg Schneider

Drittgutachter: Prof. Dr. Florian Kraus

Darmstadt 2019

Tag der Einreichung: 30. Juli 2019

Tag der mündlichen Prüfung: 04. November 2019

Zieschang, Anne-Marie Caroline: Nanopartikuläre 3d-Übergangsmetallnitride aus flüssigem Ammoniak

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2019

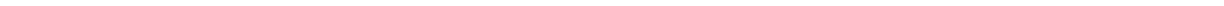
urn:nbn:de:tuda-tuprints-92684

Veröffentlicht unter CC BY-NC-ND 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>



Für meine Familie und Arnold



Diese Arbeit wurde von November 2015 bis Juli 2019 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Barbara Albert am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie an der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder auf Konferenzen vorgestellt.

Publikationen

A.-M. Zieschang, J. D. Bocarsly, M. Dürrschnabel, L. Molina-Luna, H.-J. Kleebe, R. Seshadri, B. Albert, Nanoscale Iron Nitride, ϵ -Fe₃N: Preparation from Liquid Ammonia and Magnetic Properties. *Chemistry of Materials* **2017**, 29, 621.

A.-M. Zieschang, J. D. Bocarsly, M. Dürrschnabel, H.-J. Kleebe, R. Seshadri, B. Albert, Low-temperature Synthesis and Magnetostructural Transition in Antiferromagnetic, Refractory Nanoparticles: Chromium Nitride, CrN. *Chemistry of Materials* **2018**, 30, 1610.

Konferenzbeiträge

A.-M. Zieschang, B. Albert, *Low-temperature Precipitation of Metallic Nanoparticles from Liquid Ammonia*, Poster, 8th International Workshop on Advanced Materials, IWAM 2016, 21.-23.02.2016, Ras Al Khaimah, Vereinigte Arabische Emirate.

S. Klemenz, A.-M. Zieschang, S. Dolique, B. Albert, *Bottom-up Synthesis of Nanoscale Precipitates: Mn, MnBi, α -MnB, CrB₂, (Fe,Co)₂B, Fe₃N and Co(Sm) particles and their characterization*, Poster, 24th International Workshop on Rare-Earth and Future Permanent Magnets and Their Applications, REPM 2016, 28.08.-01.09.2016, Darmstadt, Deutschland.

A.-M. Zieschang, B. Albert, *Magnetische Nitride*, Vortrag, 43. Hirschegg-Seminar Festkörper, 15.06.-18.06.2017, Hirschegg, Österreich.

A.-M. Zieschang, B. Albert, *Low-temperature Synthesis of Transition Metal Nitride Nanoparticles from Liquid Ammonia*, Poster, North American Solid State Chemistry Conference, NASSCC 2017, 16.08.-19.08.2017, Santa Barbara, Vereinigte Staaten von Amerika.

A.-M. Zieschang, N. Kalyon, K. Hofmann, S. Klemenz, J. Schuch, S. Hawel, B. Kaiser, J. Malter, M. Lucas, P. Claus, W. Jaegermann, B. Albert, *Catalytic Properties of Nanoscale Transition Metal Borides*, Vortrag, 19th International Symposium on Boron, Borides & Related Materials, 03.09.-08.09.2017, Freiburg, Deutschland.

A.-M. Zieschang, J. D. Bocarsly, M. Dürrschnabel, L. Molina-Luna, H.-J. Kleebe, R. Seshadri, B. Albert, Poster, *Synthesis of Transition Metal Nitride Nanoparticles in Liquid Ammonia for Water*

Splitting, School on Clean and Renewable Energy Technologies via Chemical Route, 27.11.-02.12.2017, Bangalore, Indien.

A.-M. Zieschang, S. Klemenz, J. Schuch, S. Hawel, B. Kaiser, W. Jaegermann, B. Albert, *Boride unter Strom*, Vortrag, 54. Hemdsärmelkolloquium, 07.03.-09.03.2019, Kiel, Deutschland.

Danksagung

Prof. Dr. Barbara Albert danke ich für die Ermöglichung dieser Arbeit, die guten Arbeitsbedingungen und das Vertrauen mir eine große wissenschaftliche Entscheidungsfreiheit einzuräumen, die Möglichkeit des Besuchs vieler internationaler Konferenzen sowie internationaler Kooperationsprojekte und ihren wissenschaftlichen und persönlichen Rat,

Dr. Kathrin Hofmann für die Messung der *in situ*-Tieftemperatur-Röntgenpulverdiffraktogramme, *in situ*-Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktogramme und ihr unentbehrliches Wissen auf den Gebieten der Synthesemethoden und Röntgenpulverdiffraktometrie. Ein besonderer Dank ist ihr außerdem für die fortwährende und enthusiastische Unterstützung bei den Synthesen in Einschlussrohren unter Druck auszusprechen.

Joshua Bocarsly und **Prof. Dr. Ram Seshadri**, Materials Department, University of California, Santa Barbara, USA, danke ich für die VSM- und SQUID-Messungen der Eisennitrid-, Chromnitrid-, Cobaltborid-, Cobalt und Cobalt-Ytterbium-Proben, aber auch die intensive und gute Zusammenarbeit, **Dr. Rachel Behrens**, Materials Department, University of California, Santa Barbara, USA für die Hilfe bei den DSC-Messungen von Chromnitrid,

Stephanie Dolique und **Dr. Stefan Lauterbach** für die Hilfe bei der transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchung des Cobaltborids, **Dr. Michael Dürrschnabel** für die transmissionselektronenmikroskopischen Messungen der restlichen Proben, **Dr. Leopoldo Molina-Luna** für die STEM- und EELS-Messungen der Eisennitrid-Eisenoxid-Core-Shell-Partikel,

dem **LOEWE-RESPONSE-Team** für die wissenschaftlichen Diskussionen und zahlreiche Anregungen,

Shreya Sarkar, **Soumyabrata Roy** und **Dr. Sebastian C. Peter**, New Chemistry Unit, Jawaharlal Nehru Centre for Advanced Scientific Research, Bangalore, Indien, für die Untersuchung der katalytischen Aktivität verschiedener Materialien bei der elektrochemischen Wasserspaltung,

Lars Deubner, **Stefan Rudel** und **Prof. Dr. Florian Kraus**, Philipps Universität Marburg, für ihre Hilfestellung und ihren Enthusiasmus bei anspruchsvollen Synthesen in flüssigem Ammoniak,

meiner Laborpartnerin **Anna Müller** für die perfekte Laboratmosphäre und ihre große Hilfsbereitschaft. Bei anspruchsvollen Synthesen, theoretischen Fragestellungen und auch außerhalb des Labors konnte ich immer auf deine Unterstützung setzen.

Meinem ehemaligen Laborpartner **Sebastian Klemenz**, von dem ich viel lernen durfte, danke ich für viele gemeinsame Laborjahre, seine unermüdliche Diskussionsbereitschaft und zahlreiche Denkanstöße,

Christina Reichel für die tatkräftige Unterstützung bei der Synthese der Übergangsmetallborid-Nanopartikel, der Untersuchung der Mangannitrid-Nanopartikel und zahlreiche Synthesen in Einschlussrohren unter Druck.

Weiterhin möchte ich den **gesamten Arbeitskreisen von Frau Prof. Albert und Frau Dr. Birkel**, insbesondere **Minh Hai Tran, Dr. Dennis Henge, Nalan Kalyon, Jutta Kilschautzky** und **Andreas Reitz** für die angenehme Zusammenarbeit, stetige gegenseitige Hilfsbereitschaft und Aktivitäten innerhalb als auch außerhalb des Labors danken.

Der größte Dank gebührt **meiner Familie** und meinem Freund **Arnold Winkler** für die langjährige Unterstützung, Geduld und Motivation während des Studiums und der Promotion.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	I
Inhaltsverzeichnis	III
1. Einleitung	1
2. Allgemeiner Teil	4
2.1. Magnetismus	4
2.1.1. Einteilung magnetischer Materialien	4
2.1.2. Magnetische Anisotropie	5
2.1.3. Magnetische Nanopartikel	6
2.1.3.1. Ferromagnetische Nanopartikel	6
2.1.3.2. Antiferromagnetische Nanopartikel	8
2.1.3.3. <i>Exchange-Bias</i>	8
2.1.4. Bestimmung magnetischer Größen	9
2.1.4.1. Magnetometer mit vibrierender Probe	9
2.1.4.2. Supraleitende Quanteninterferenzeinheit	10
2.1.4.3. <i>Zero Field-Cooled</i> - und <i>Field-Cooled</i> -Messungen	11
2.2. Röntgenpulverdiffraktometrie	12
2.2.1. Grundlagen	12
2.2.2. Rietveld-Methode	13
2.3. Elektronenmikroskopie	14
2.3.1. Arten der Elektronenmikroskopie	14
2.3.2. Transmissionselektronenmikroskopie	14
2.3.3. Energiedispersive Röntgenspektroskopie	16
2.3.4. Elektronenenergieverlustspektroskopie	16
2.4. Dynamische Differenzkalorimetrie	18
2.5. Elementaranalyse	18
2.5.1. Analysierte Elemente	18
2.5.2. Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts	18
2.5.3. Bestimmung des Sauerstoffgehalts im Exhalograph	18
2.5.4. Bestimmung des Stickstoffgehalts nach Dumas	19
2.5.5. Bestimmung des Chromgehalts	19
2.6. Elektrochemische Wasserspaltung	19
2.6.1. Grundlagen	19
2.6.2. Bildung von Wasserstoff	19

2.6.3. Bildung von Sauerstoff	20
2.6.4. Bestimmung der Aktivität von Katalysatoren bei der elektrochemischen Wasserspaltung	21
2.7. Präparative Methoden	22
2.7.1. Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre	22
2.7.2. Eigenschaften von Ammoniak	22
2.7.3. Reaktionen mit Alkalimetalllösungen in flüssigem Ammoniak	23
2.7.4. Ammoniakanlage	23
2.7.5. Allgemeines zu Umsetzungen im Einschlussrohr unter Druck	24
2.7.6. Anfertigung von Einschlussrohren für Umsetzungen unter Druck	25
2.7.7. Öffnen von Bombenrohren in Schutzgas-Atmosphäre	26
2.7.8. Vorbereitung der Lösungsmittel	26
3. Spezieller Teil	27
3.1. Eisennitrid-Nanopartikel	27
3.1.1. Genehmigung	27
3.1.2. Stand der Literatur	27
3.1.3. Synthese von Eisennitrid-Nanopartikeln in flüssigem Ammoniak	29
3.1.4. Charakterisierung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie	30
3.1.5. Charakterisierung mittels Transmissionselektronenmikroskopie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie	33
3.1.6. Magnetische Charakterisierung	37
3.1.7. Charakterisierung von Eisennitrid-Eisenoxid-Core-Shell-Nanopartikeln mittels Röntgenpulverdiffraktometrie	39
3.1.8. Charakterisierung von Eisennitrid-Eisenoxid-Core-Shell-Nanopartikeln mittels Transmissionselektronenmikroskopie und Elektronenenergieverlustspektroskopie	40
3.1.9. Magnetische Charakterisierung der Eisennitrid-Eisenoxid-Core-Shell-Nanopartikel	41
3.1.10. Ergebnisse	42
3.2. Mangannitrid-Nanopartikel	45
3.2.1. Stand der Literatur	45
3.2.2. Synthese von Mangannitrid-Nanopartikeln in flüssigem Ammoniak	48
3.2.3. Charakterisierung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie	49
3.2.4. Ergebnisse	53

3.3. Chromnitrid-Nanopartikel	55
3.3.1. Genehmigung	55
3.3.2. Stand der Literatur	55
3.3.3. Synthese von Chromnitrid-Nanopartikeln in flüssigem Ammoniak	57
3.3.4. Charakterisierung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie	57
3.3.5. Charakterisierung mittels Transmissionselektronenmikroskopie	59
3.3.6. Charakterisierung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie	61
3.3.7. Charakterisierung mittels Tieftemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie	61
3.3.8. Magnetische Charakterisierung	64
3.3.9. Charakterisierung mittels dynamischer Differenzkalorimetrie	65
3.3.10. Elementaranalyse	66
3.3.11. Untersuchungen der Zwischenprodukte	66
3.3.12. Untersuchung als potenzieller Katalysator für die Wasserspaltung	68
3.3.13. Ergebnisse	69
3.4. Vanadiumnitrid-Nanopartikel	70
3.4.1. Stand der Literatur	70
3.4.2. Synthese von Vanadiumnitrid-Nanopartikeln in flüssigem Ammoniak	71
3.4.3. Charakterisierung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie	72
3.4.4. Charakterisierung mittels Tieftemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie	73
3.4.5. Ergebnisse	74
3.5. Cobalt-Nanopartikel	74
3.5.1. Stand der Literatur	74
3.5.2. Synthese von Cobalt-Nanopartikeln in flüssigem Ammoniak	76
3.5.3. Charakterisierung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie	77
3.5.4. Charakterisierung mittels Transmissionselektronenmikroskopie	77
3.5.5. Umsetzung von Cobalt-Nanopartikeln mit Ytterbium in flüssigem Ammoniak	79
3.5.6. Charakterisierung von Cobalt-(Ytterbium)-Partikeln mittels Röntgenpulverdiffraktometrie	79
3.5.7. Magnetische Charakterisierung	81
3.5.8. Ergebnisse	82
3.6. Umsetzungen im Einschlussrohr unter Druck	83
3.6.1. Stand der Literatur	83
3.6.2. Untersuchungen zur Bildung von Ammoniakaten	83

3.6.3. Untersuchungen zur Löslichkeit von Samarium	85
3.6.4. Untersuchungen zur Reduktion von Cobalt(II)-halogeniden mit Seltenerdmetallen	85
3.6.5. Untersuchungen zur Reduktion von Samarium(III)-bromid mit Natrium	89
3.6.6. Untersuchungen zur Umsetzung von Übergangsmetallsalzen mit Natrium	91
3.6.7. Untersuchungen zur Umsetzung von Samarium(III)- und Cobalt(II)-halogeniden mit Alkalimetallen	92
3.6.8. Untersuchungen zur Reaktion von Cobalt-Nanopartikeln mit Samarium und Natrium	94
3.6.9. Untersuchungen zur Reaktion von Samarium mit Natrium	94
3.6.10. Ergebnisse	95
3.7. Cobaltborid-Nanopartikel	96
3.7.1. Stand der Literatur	96
3.7.2. Synthese von Co ₃ B-Nanopartikeln in Tetrahydrofuran	98
3.7.3. Charakterisierung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie	98
3.7.4. Magnetische Charakterisierung	103
3.7.5. Charakterisierung mittels Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie	104
3.7.6. Charakterisierung mittels Transmissionselektronenmikroskopie	106
3.7.7. Ergebnisse	106
4. Zusammenfassung und Ausblick	108
Literaturverzeichnis	112
Anhang	127
4.1. Rietveld-Anpassungen der Cobaltborid-Proben nach unterschiedlichen Waschprozeduren	127
Erklärung	131
Erklärung der Übereinstimmung	132

1. Einleitung

Die Energiewende und die damit einhergehende gestiegene Bedeutung der nachhaltigen Nutzung von Rohstoffen und Energie lässt magnetische Materialien in vielen Anwendungsbereichen, wie in Windkraftanlagen und Elektromotoren, immer wichtiger werden.^[1] Hierfür ist es unerlässlich, magnetische Phänomene von Grund auf zu verstehen und die Weiterentwicklung magnetischer Materialien voranzutreiben.

Viele Übergangsmetalle, Übergangsmetallnitride und -boride zeigen interessante ferro-, ferri- oder antiferromagnetische Eigenschaften. Sie könnten beispielsweise in Form austauschgekoppelter Nanokomposite für die Weiterentwicklung von seltenerdfreien Permanentmagneten, welche in Windkraftanlagen oder Elektromotoren eingesetzt werden könnten, genutzt werden.^[2-3] Magnetische Nanopartikel dieser und weiterer Verbindungsklassen werden außerdem in biomedizinischen Anwendungen,^[4-8] in der Datenspeicherung,^[9-12] in magnetischen Fluiden^[13-16] oder auch für die Verbesserung des Kontrasts in magnetischen Bildgebungsverfahren^[5, 17-19] verwendet. Um magnetische Phänomene verstehen und magnetische Eigenschaften von Stoffen untersuchen zu können, ist die Herstellung phasenreiner Verbindungen erforderlich.

Weiterhin sind die frühen Übergangsmetallnitride wie TiN, VN und CrN für ihre hohe Härte und chemische Beständigkeit bekannt und werden meist in Form von Beschichtungen für die Härtung und Passivierung von mechanisch stark beanspruchten Werkzeugen verwendet. Eine Verdichtung von nanokristallinen Pulvern kann zur Erzeugung von dichten keramischen Materialien mit kleinen Korngrößen verwendet werden. Sauerstofffreie, nanokristalline Nitride der frühen Übergangsmetalle wären hierfür gut geeignet.^[20] Durch die sogenannte Hall-Petch Beziehung wird verdeutlicht, welchen Einfluss die Korngröße auf die mechanischen Eigenschaften von Feststoffen hat.^[21-22] Diese refraktären Nitride werden häufig über Hochtemperatursynthesen ($T > 800\text{ °C}$) aus den Metallen im Ammoniak- oder Stickstoffstrom, teilweise mit Zumischung von Wasserstoff, hergestellt.^[20] Aufgrund der hohen Temperaturen ist es allerdings nur selten möglich, Nanopartikel kleiner Größe und hoher Reinheit herzustellen.

Darüber hinaus können Übergangsmetalle, Übergangsmetallnitride^[23-26] und Übergangsmetallboride^[27-28] in der Katalyse vielseitig eingesetzt werden. Insbesondere in den letzten Jahren wurden viele übergangsmetallbasierte Verbindungen als Materialien für die katalytische Wasserspaltung untersucht.^[26, 29-38] Eine kleine Partikelgröße und damit einhergehende große Oberfläche ist für diese Anwendung überaus wichtig.

Die Motivation dieser Arbeit bestand daher in der *Bottom up*-Synthese und Charakterisierung von Übergangsmetall-, Übergangsmetallnitrid- und Übergangsmetallborid-Nanopartikeln für die Untersuchung magnetischer Größeneffekte und die Katalyse der elektrochemischen Wasserspaltungsreaktionen. Ein besonderer Fokus wurde auf die Synthese von hochreinen Übergangsmetallnitrid-Nanopartikeln in flüssigem Ammoniak gelegt.

Bottom up-Synthesen in Lösungsmitteln können genutzt werden, um Nanopartikel mit definierter Größenverteilung und Form zu erhalten. Flüssiges Ammoniak ist ein unkonventionelles, aber vielseitiges, Lösungsmittel. Es bietet die Möglichkeit viele Metalle (Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Eu, Yb) zu lösen und somit ihr Redoxpotential für Reaktionen zu nutzen. Eduard Zintl erkannte dies bereits in den 1930er Jahren und entdeckte beispielsweise durch die Reaktion von in flüssigem Ammoniak gelöstem Natrium mit Bleiiodid die Verbindung $\text{Na}_4\text{Pb}_9 \cdot x \text{NH}_3$ und eröffnete somit das Gebiet der Zintl-Ionen.^[39] Werden die entsprechenden Sicherheitsvorkehrungen getroffen, ermöglicht die Synthese in flüssigem Ammoniak viele außergewöhnliche Reaktionen und vollkommen sauerstoff- und wasserfreies Arbeiten. Aufgrund der für die Kondensation des Ammoniaks benötigten tiefen Temperaturen ist das Partikelwachstum bei der Synthese inhibiert, und es ist mit der Bildung kleiner Nanopartikel zu rechnen. Die Synthese in flüssigem Ammoniak bietet somit die Möglichkeit, ohne die Verwendung organischer Liganden kleine, hochreine Übergangsmetallnitrid-Nanopartikel herzustellen. Dies ist für magnetische Messungen überaus wichtig, da Liganden einen großen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften haben können.^[6, 40-41]

Eine Besonderheit bei Übergangsmetallnitriden ist außerdem die Möglichkeit der Variation des Stickstoffgehalts durch Temperaturbehandlung, welche zur Modifikation vieler physikalischer Eigenschaften genutzt werden kann. Weiterhin können typische Verunreinigungen durch Sauerstoff oder Kohlenstoff, welche durch das Lösungsmittel oder die verwendeten Vorstufen verursacht werden, was häufig in der Literatur beschrieben wird, vermieden werden. Somit können insbesondere magnetische Größeneffekte besser untersucht werden.

Im Rahmen dieser Arbeit gelang in flüssigem Ammoniak die Synthese von phasenreinem Vanadiumnitrid- (VN), Chromnitrid- (CrN , Cr_2N), Mangannitrid- ($\eta\text{-Mn}_3\text{N}_2$, $\text{Mn}_2\text{N}_{0,86}$) und Eisennitrid- ($\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}$, $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$) sowie Eisen- und Cobalt-Nanopartikeln durch Reaktion von Metallsalzen mit Natrium in flüssigem Ammoniak und anschließende Temperaturbehandlung. Ebenso konnten in Tetrahydrofuran erstmals phasenreine, metastabile Co_3B -Nanopartikel hergestellt werden. Viele der beschriebenen Systeme wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie untersucht, um Partikelgrößen zu bestimmen und nähere Informationen über die Nanostruktur zu erhalten. Ebenso wurde die Anpassung des

Stickstoffgehalts der Übergangsmetallnitride durch Variation der Temperaturbehandlung analysiert. Außerdem wurden verschiedene Elemente und Verbindungen in flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur in sogenannten Bombenrohren umgesetzt.

Schwerpunkt waren vor allem die magnetischen Eigenschaften einiger Übergangsmetallnitride, welche ausführlich diskutiert werden. Hervorzuheben ist die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Eisennitrid-Nanopartikeln vor und nach partieller Oxidation. Die Entstehung dieser Eisennitrid-Eisenoxid-Core-Shell-Nanopartikel wurde außerdem mittels Elektronenenergieverlustspektroskopie verfolgt. Weiterhin wurde die magnetostrukturelle Phasenumwandlung von Chromnitrid-Nanopartikeln zu einer Tieftemperaturphase erstmals mit verschiedenen Messmethoden beobachtet und analysiert. Außerdem konnten die magnetischen Eigenschaften von Co_3B -Nanopartikeln untersucht werden. Der Einfluss verschiedener Syntheseparameter wurde hinsichtlich der Entstehung unterschiedlicher Cobaltborid-Gemische näher untersucht.

Die entwickelten Synthesemethoden gestatten somit den Zugang zu hochreaktiven und teilweise katalytisch aktiven Übergangsmetall-, Übergangsmetallnitrid- und Übergangsmetallborid-Nanopartikeln und ermöglichen die Untersuchung komplexer magnetischer Phänomene und Größeneffekte.

2. Allgemeiner Teil

2.1. Magnetismus

2.1.1. Einteilung magnetischer Materialien

Festkörper können bei Betrachtung der magnetischen Eigenschaften in Verbindungen mit und ohne kooperative Phänomene eingeteilt werden. Stoffe, bei denen keine kooperativen Phänomene auftreten, sind entweder dia- oder paramagnetisch. Stoffe, bei denen sie auftreten, sind entweder ferro-, antiferro- oder ferrimagnetisch.

Diamagnetische Stoffe sind ohne ein äußeres magnetisches Feld nichtmagnetisch und werden von einem Magnetfeld abgestoßen. In paramagnetischen Stoffen sind die Elektronenspins ungeordnet, wodurch das magnetische Gesamtmoment null ist. Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität bei paramagnetischen Stoffen wird durch das Curie-Gesetz beschrieben:

$$\chi_{m,ideal} = \frac{C}{T}$$

Hierbei ist C die Curie-Konstante, $\chi_{m,ideal}$ die magnetische Suszeptibilität eines idealen paramagnetischen Stoffs und T die Temperatur. Es ist jedoch zu beachten, dass die meisten paramagnetischen Stoffe keine idealen Paramagnete sind und somit nicht dem Curie-Gesetz folgen.

Bei ferro-, ferri- und antiferromagnetischen Stoffen sind kooperative Phänomene zu beobachten. Unterhalb einer bestimmten Temperatur treten Austauschwechselwirkungen der Spins auf. Bei ferro- und ferrimagnetischen Stoffen wird diese Temperatur Curie-Temperatur (T_C) und bei antiferromagnetischen Stoffen Néel-Temperatur (T_N) genannt.

Das Verhalten eines ferromagnetischen Stoffs in einem externen Magnetfeld wird durch eine Hysteresekurve beschrieben. Die Spins richten sich unterhalb T_C in einem Magnetfeld parallel aus und die Magnetisierung steigt. Bei einem bestimmten Magnetfeld wird eine für ein Material charakteristische Sättigungsmagnetisierung erreicht. Danach steigt die Magnetisierung nur noch linear wie bei Paramagneten. Wird das Magnetfeld wieder entfernt, bleibt eine Restmagnetisierung (Remanenz) zurück. Die magnetische Feldstärke, welche benötigt wird, um die Magnetisierung wieder auf null zu bringen, wird Koerzitivfeldstärke genannt.

Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von ferromagnetischen Stoffen wird durch das Curie-Weiss-Gesetz beschrieben:

$$\chi_m = \frac{C}{T - T_C}$$

Hierbei ist C die Curie-Konstante, χ_m die magnetische Suszeptibilität eines ferromagnetischen Stoffes, T die Temperatur und T_C die Curie-Temperatur.

Unterhalb T_C steigt die Magnetisierung bei gleichbleibendem Magnetfeld, da die Ordnung der Spins zunimmt. Bei T_C ist die Sättigungsmagnetisierung minimal, da die Spins vollständig ungeordnet vorliegen. Oberhalb T_C kann ein paramagnetisches Verhalten, also eine lineare Zunahme der Magnetisierung mit steigendem Magnetfeld, beobachtet werden - die Spins sind nicht mehr gekoppelt.

Antiferromagnetische Materialien weisen ebenfalls eine Kopplung der Spins auf. Im Gegensatz zu ferromagnetischen Materialien sind die Spins jedoch antiparallel gekoppelt und heben sich gegenseitig auf. Die resultierende Gesamtmagnetisierung des Stoffes ist somit null. Antiferromagnetische Stoffe zeigen unter- und oberhalb T_N eine sinkende Suszeptibilität, welche bei T_N ein Maximum durchläuft.

Ferrimagnetische Stoffe ähneln den antiferromagnetischen Stoffen, da ebenfalls eine antiparallele Kopplung der Spins vorliegt. Die Beiträge der unterschiedlich ausgerichteten Spins sind allerdings verschieden, wodurch sie sich nicht vollständig aufheben und ein magnetisches Gesamtmoment ungleich null resultiert. Wie auch bei ferromagnetischen Materialien, steigt die Magnetisierung oberhalb und unterhalb T_C an. Bei der Curie-Temperatur durchläuft sie ein Minimum.

Bei antiferromagnetischen Stoffen kann die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität durch eine leicht abgewandelte Form des Curie-Weiss-Gesetzes beschrieben werden.

$$\chi_m = \frac{C}{T + T_N}$$

Hierbei ist C die Curie-Konstante, χ_m die magnetische Suszeptibilität, T die Temperatur und T_N die Néel-Temperatur.

2.1.2. Magnetische Anisotropie

Ein weiterer wichtiger Faktor für die Charakterisierung magnetischer Materialien ist die magnetische Anisotropie. Sie beschreibt die Richtungsabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften. Eine hohe magnetische Anisotropie ist vor allem für Permanentmagnete wichtig. Die wichtigsten Beiträge liefern die Formanisotropie und die magnetokristalline Anisotropie. Der Einfluss der unidirektionalen Austausch-Anisotropie (engl.: *exchange bias*) wird in Abschnitt 2.1.3.3 erläutert.

Die Formanisotropie beschreibt die Abhängigkeit der magnetischen Anisotropie von der geometrischen Form des betrachteten Stoffes. Das beste Beispiel hierfür sind dünne Schichten, bei denen die Magnetisierung parallel zur Filmebene leichter ist als orthogonal zur Filmebene. Formanisotropie kann aber beispielsweise auch bei stäbchen- oder plättchenförmigen Nanopartikeln auftreten. Sie wird durch das Entmagnetisierungsfeld eines magnetisierten Körpers verursacht, welches stärker entlang einer kurzen als einer langen Achse ist und somit eine Magnetisierung entlang einer langen Achse energetisch begünstigt.^[42]

Die magnetokristalline Anisotropie beschreibt die bevorzugte Ausrichtung der Magnetisierung entlang einer kristallographischen Richtung. Bei dem Versuch einen Kristall entlang einer „schweren“ kristallographischen Achse zu magnetisieren, wird ein größeres externes Magnetfeld benötigt als entlang einer „leichten“ kristallographischen Achse. Verursacht wird der Effekt durch die Spin-Bahn-Kopplung. Die Energie, welche pro Volumeneinheit benötigt wird, um die Magnetisierung von einer leichten zur schweren kristallographischen Achse umzudrehen, wird magnetokristalline Energie genannt. Sie ist die Energie, welche benötigt wird um die Spin-Bahn-Kopplung zu überwinden.^[43] Die Spin-Bahn-Kopplung ist in den meisten Materialien schwach. In Materialien, welche schwere Elemente wie die Seltenen Erden enthalten, ist sie allerdings groß. Dieser Effekt macht $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ und SmCo_5 zu den meistgenutzten Permanentmagneten.^[3, 44]

2.1.3. Magnetische Nanopartikel

2.1.3.1. Ferromagnetische Nanopartikel

Der wichtigste magnetische Größeneffekt bei ferromagnetischen Nanopartikeln ist das Auftreten des Superparamagnetismus. Er wurde 1949 von Néel vorhergesagt.^[45] Aufgrund der Abhängigkeit der magnetischen Anisotropieenergie vom Volumen eines Partikels sinkt sie bei Nanopartikeln im Vergleich zum Volumenmaterial mit sinkender Partikelgröße. Die thermische Energie übersteigt somit schneller die magnetische Anisotropieenergie und sorgt für eine Destabilisierung der Ordnung der Spins, wenn kein äußeres Magnetfeld angelegt wird. Die Temperatur, unterhalb welcher die Ordnung der Spins stabil ist, wird Blockierungstemperatur (T_B) genannt und ist erreicht, wenn die magnetische Anisotropieenergie ungefähr der thermischen Energie entspricht.^[43] Die Remanenz und Koerzitivfeldstärke sind bei superparamagnetischen Stoffen null.

Die Koerzitivfeldstärke steigt allerdings zunächst mit sinkender Partikelgröße auf ein Maximum, da Partikel mit einer einzigen magnetischen Domäne gebildet werden.^[43] Die Bildung einer einzelnen magnetischen Domäne ist energetisch günstig, da die Bildung einer Domänenwand bei einem materialspezifischen, kritischen Durchmesser mehr Energie kostet

als die Aufrechterhaltung einer einzelnen magnetischen Domäne.^[6, 46] Unterhalb des kritischen Durchmessers sinkt die Koerzitivfeldstärke wieder. Der kritische Durchmesser d_c ist wie folgt definiert:^[6]

$$d_c \approx \frac{18\sqrt{A \cdot K_{eff}}}{\mu_0 \cdot M_S^2}$$

Hierbei ist A die Austauschkonstante, K_{eff} die Anisotropiekonstante μ_0 die Vakuumpermeabilität und M_S die Sättigungsmagnetisierung. Für Eisen beträgt der kritische Durchmesser beispielsweise 15 nm und für SmCo₅ 750 nm.^[46] Die Abhängigkeit der Koerzitivfeldstärke von der Partikelgröße ist schematisch in Abbildung 1 dargestellt.

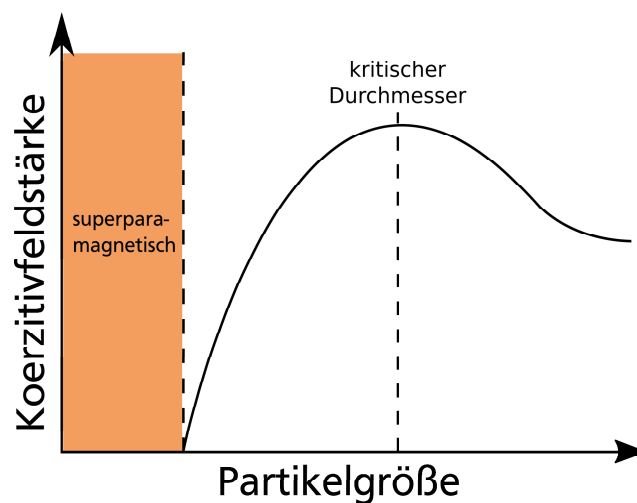


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Koerzitivfeldstärke von der Partikelgröße.

Für Permanentmagnete ist es daher wichtig, den kritischen Durchmesser zu kennen und eine Unterschreitung zu vermeiden. Superparamagnetische Materialien sind für magnetische Schalter interessant, da sie schnell zwischen zwei Spin-Ausrichtungen geschaltet werden können und trotzdem in der Regel eine deutlich höhere magnetische Suszeptibilität als Paramagnete zeigen.^[9]

Ferromagnetische Nanopartikel werden außerdem für magnetische Fluide,^[13-16] Datenspeicherung,^[9-12] magnetische Bildgebungsverfahren in der Medizin^[5, 17-19] oder auch für biomedizinische Anwendungen,^[4-8] wie die magnetische Hyperthermie, in Betracht gezogen.

Bei ferromagnetischen Nanopartikeln muss zwischen der Curie-Temperatur und der Blockierungstemperatur unterschieden werden. Die Curie-Temperatur sinkt bei ferromagnetischen Nanopartikeln im Vergleich zum Volumenmaterial,^[47-49] da die Austauschwechselwirkungen aufgrund der Unordnung der Spins an der Partikeloberfläche geschwächt sind. Häufig sind allerdings aufgrund technischer Einschränkungen keine Messungen bis zu Temperaturen oberhalb der Curie-Temperatur möglich, weshalb dieses Phänomen unzureichend untersucht ist.

Weiterhin ist es möglich, dass mit sinkender Partikelgröße die Sättigungsmagnetisierung sinkt. Berkowitz et al. beschrieben dieses Verhalten für $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.^[50] Die Partikel sind an der Oberfläche von einer „magnetisch toten Schicht“ umgeben, da die Spins an der Oberfläche ungeordnet vorliegen. Diese Schicht hat erst einen signifikanten Einfluss auf die Sättigungsmagnetisierung, wenn das Verhältnis von Partikeloberfläche zu Partikelvolumen groß genug wird. Bei niedrigen Temperaturen und hohen Feldern ist dieser Effekt verringert. Für metallische Cobalt-Nanopartikel wurde allerdings von Respaud et al. auch eine Erhöhung der Sättigungsmagnetisierung mit sinkender Partikelgröße beschrieben.^[51] Dieser Effekt wird ebenfalls auf den Einfluss der Oberflächenatome zurückgeführt.

2.1.3.2. Antiferromagnetische Nanopartikel

Antiferromagnetische Nanopartikel sind weitaus weniger untersucht als ferro- oder ferrimagnetische Nanopartikel, da sie häufig nur in Kombination mit einem ferromagnetischen Material in magnetischen Anwendungen eingesetzt werden. Meist wird hierfür der *Exchange Bias* Effekt (Abschnitt 2.1.3.3) genutzt.

Antiferromagnetische Nanopartikel zeigen bei sehr niedrigen Temperaturen häufig ein ferromagnetisches Verhalten. Dieser Effekt wird durch unkompensierte Spins an der Nanopartikel-Oberfläche verursacht.^[52-58] Weiterhin ist eine Verringerung der Néel-Temperatur mit sinkender Partikelgröße zu beobachten.^[59-60] Die Hintergründe dieser Größeneffekte sind allerdings noch unzureichend verstanden.

2.1.3.3. *Exchange-Bias*

Der *Exchange-Bias*-Effekt (auch unidirektionale Austausch-Anisotropie) beschreibt die Austauschwechselwirkung zwischen einem ferro- und einem antiferromagnetischen Material an einer Grenzfläche, welche zur Verschiebung und zur Verbreiterung einer Hysteresekurve führen kann. Er wurde 1956 erstmals von Meiklejohn und Bean anhand von Co-CoO-Core-Shell-Nanopartikeln gezeigt.^[61] Um den Effekt beobachten zu können, muss die Curie-Temperatur des ferromagnetischen Materials oberhalb der Néel-Temperatur des antiferromagnetischen Materials liegen. Er ist schematisch in Abbildung 2 gezeigt. Die Temperatur des Materials wird innerhalb eines magnetischen Feldes auf eine Temperatur unterhalb der Néel-Temperatur erniedrigt. Vorher liegen die ferromagnetischen Spins bereits ausgerichtet vor (1). Die Spins des ferro- und antiferromagnetischen Materials richten sich an der Grenzfläche parallel zueinander aus (2). Wird das externe Magnetfeld dann in der umgekehrten Richtung angelegt, kommt es zu einer Wechselwirkung der ferromagnetischen und antiferromagnetischen Spins an der Grenzfläche (3). Die Spins des antiferromagnetischen Materials pinnen die Spins des ferromagnetischen Materials und sorgen dafür, dass ein

höheres äußeres Magnetfeld benötigt wird, um die Spinorientierung zu ändern. Die so erzeugte antiparallele Ausrichtung der ferro- und antiferromagnetischen Spins an der Grenzfläche ist energetisch ungünstig (4). Um die Spins wieder in ihre Ausgangsorientierung zurückzubringen, ist eine deutlich niedrigere Feldstärke notwendig (5). Die Hysteresekurve wird somit nach links verschoben. Meist ist gleichzeitig eine Verbreiterung der Hysteresekurve zu beobachten. Das Phänomen kann mittels *Zero Field-Cooled*- und *Field-Cooled*-Messungen (Abschnitt 2.1.4.3) beobachtet werden. In der Praxis, ist der Mechanismus komplizierter als in dem beschriebenen Modell.^[43] Der experimentell beobachtete *Exchange-Bias*-Effekt ist in der Regel deutlich kleiner als der theoretisch berechnete.

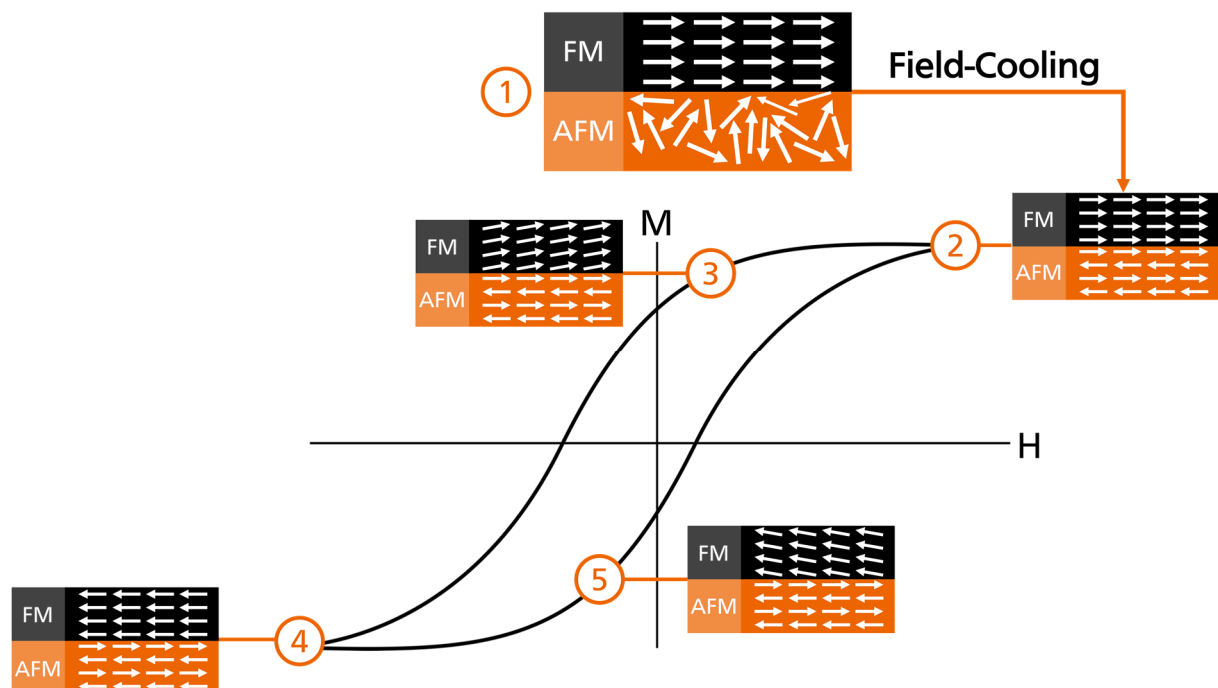


Abbildung 2: Schematischer Ablauf einer *Field-Cooled*-Messung um den Effekt des *Exchange Bias* beobachten zu können.

Exchange-Bias ist immer noch ein von vielen Forschungsgruppen untersuchtes Gebiet.^[62-65] Insbesondere aufgrund der möglichen Vergrößerung der Koerzitivfeldstärke, ist der Effekt für die Weiterentwicklung von Permanentmagneten wichtig.^[66]

2.1.4. Bestimmung magnetischer Größen

2.1.4.1. Magnetometer mit vibrierender Probe

Das Magnetometer mit vibrierender Probe (engl.: *vibrating sample magnetometer*, VSM) wird zur Messung des Verhaltens von Materialien in einem Magnetfeld verwendet.^[67-68] Die Probe wird an einem Probenhalter befestigt und entlang der z-Achse, wie in Abbildung 3 gezeigt, in Schwingung versetzt. Um die Probe herum wird mittels Elektromagneten ein homogenes Magnetfeld angelegt. Neben der Probe befinden sich sogenannte Pickup-Spulen, welche die durch die Schwingung in ihnen induzierte Spannung messen. Aus dieser Spannung kann nach

dem Faraday'schen Gesetz und mit Hilfe von Referenzmessungen die Magnetisierung berechnet werden.

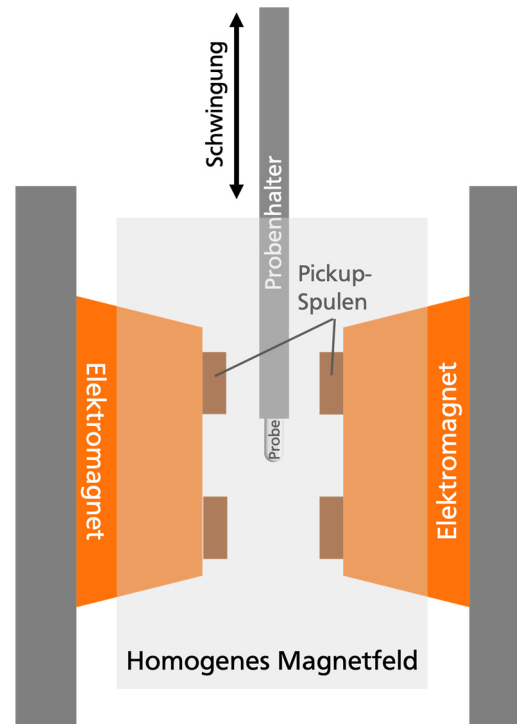


Abbildung 3: Schematischer Aufbau des Magnetometers mit vibrierender Probe.

In dieser Arbeit wurde für die Messung der Eisennitrid-, Eisennitrid-Eisenoxid-Core-Shell- und Cobalt-(Ytterbium)-Proben ein sogenanntes *Physical Property Measurement System* (Fa. Quantum Design, PPMS Dyna Cool), welches mit einem Magnetometer mit vibrierender Probe und einem Hochtemperatur-Ofen (QD VSM und QD VSM oven) ausgestattet war, verwendet.

2.1.4.2. Supraleitende Quanteninterferenzeinheit

Die Supraleitende Quanteninterferenzeinheit (engl.: *superconducting quantum interference device*, SQUID) kann geringe Magnetfelder mit einer Auflösung von bis zu 10^{-17} T messen.^[69] Im Vergleich zu den Messungen mit dem Magnetometer mit vibrierender Probe (Vgl. 2.1.4.1) können somit um viele Größenordnungen kleinere Magnetfelder gemessen werden.

Das SQUID-Magnetometer basiert auf dem Josephson-Effekt. Es besteht aus einem supraleitenden Ring, der an zwei Stellen durch eine dünne isolierende Schicht getrennt wird (Abbildung 4). Diese Verbindungen werden Josephson-Kontakte genannt. Der Bardeen-Cooper-Schrieffer Theorie^[70] folgend werden die Elektronen durch die Wechselwirkung mit dem Gitter gezwungen, in Paaren vorzuliegen. Die Elektronen koppeln durch ihre Wellenfunktion über hunderte Nanometer. Diese sogenannten Cooper-Paare können durch die dünne isolierende Schicht der Josephson-Kontakte tunneln, ohne getrennt zu werden, wodurch ein elektrischer Strom zwischen den beiden getrennten Ringteilen entsteht. In

supraleitenden Ringen kann ein magnetischer Fluss nur in Vielfachen des magnetischen Flussquantums existieren. Fließt durch den supraleitenden Ring ein gewisser Ruhestrom, kann eine Änderung des magnetischen Flusses durch Einbringen der zu messenden Probe in ein Magnetfeld eine Phasenänderung an den Josephson-Kontakten bewirken, was zu einer Oszillation der Spannung führt. Die Änderung der Spannung um genau eine Periode entspricht der Änderung des magnetischen Flusses um ein Flussquantum. Hierdurch kann die Änderung des magnetischen Flusses berechnet werden.

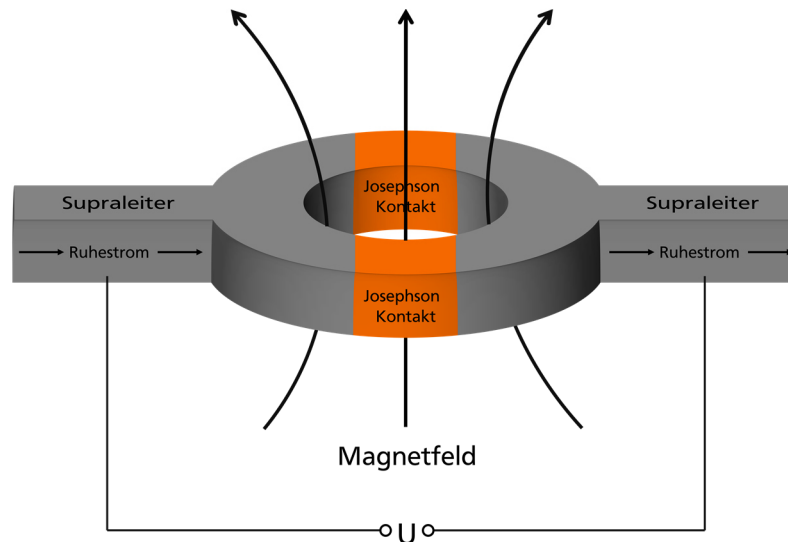


Abbildung 4: Schematischer Aufbau eines SQUID-Magnetometers.

In dieser Arbeit wurde für die Messung der Chromnitrid-Nanopartikel ein SQUID-Magnetometer (Fa. Quantum Design, MPMSXL) verwendet. Für die Messungen wurden die Proben in trockene Cellulose Kapseln gefüllt, welche mit Polyamidband verschlossen wurden. Die Messung der Co_3B -Nanopartikel erfolgte mit einem SQUID-Magnetometer mit Hochtemperaturofen (Fa. Quantum Design, MPMS-3).

2.1.4.3. *Zero Field-Cooled*- und *Field-Cooled*-Messungen

Spezielle magnetische Messmethoden sind die *Zero Field-Cooled*- (ZFC) und *Field-Cooled*-Messungen (FC). Sie können beim VSM und SQUID gleichermaßen durchgeführt werden, falls entsprechende Heiz- bzw. Kühlaufsätze vorhanden sind. Bei *Zero Field-Cooled*-Messungen wird die Probe zunächst ohne ein äußeres Feld auf tiefe Temperaturen, welche unterhalb der Curie-Temperatur liegen (in der Regel 2 oder 5 K), abgekühlt. Nach Erreichen dieser Temperatur wird das äußere Magnetfeld eingeschaltet und die Magnetisierung in Abhängigkeit der Temperatur beim Aufheizen gemessen.

Bei *Field-Cooled Cooling* (FCC) Messungen wird die Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur in einem äußeren Magnetfeld beim Abkühlen auf Temperaturen unterhalb der

Curie-Temperatur (in der Regel 2 oder 5 K) gemessen. Nach Erreichen der niedrigsten Temperatur kann die Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur, beim *Field-Cooled Warming* (FCW), während des Aufwärmens auf die Ausgangstemperatur in einem äußeren Magnetfeld gemessen werden. Die FCC- und FCW-Kurven müssen bei dieser Messmethode übereinstimmen.

Die Methoden ermöglichen die Aufklärung der Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung von Materialien und deren Irreversibilität. Die Differenz der Suszeptibilität der FC- und der ZFC-Messung zeigt die Irreversibilität eines Systems.^[71-72] Weiterhin können beispielsweise die Blockierungstemperatur von Nanopartikeln bestimmt^[73] oder *Exchange Bias*-Effekte gemessen werden (Abschnitt 2.1.3.3).

2.2. Röntgenpulverdiffraktometrie

2.2.1. Grundlagen

Die Röntgenpulverdiffraktometrie ist eine der wichtigsten Charakterisierungsmethoden für die Analyse von Festkörpern. Sie basiert auf der Beugung von elektromagnetischer Strahlung an einer gitterartigen, dreidimensionalen, periodischen Anordnung von Atomen. Die Beugung erfolgt an der Elektronenhülle der Atome. Um Reflexe in einem Diffraktogramm beobachten zu können, muss konstruktive Interferenz auftreten. Die Strahlung muss hierfür phasengleich sein. Die Bragg-Gleichung beschreibt diese Bedingung für konstruktive Interferenz:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta)$$

Hierbei steht n für eine ganzzahlige Zahl, λ ist die Wellenlänge, d der Abstand zwischen den Ebenen und θ der Winkel des einfallenden Strahls.

Die üblicherweise verwendeten Diffraktometer basieren auf zwei Messgeometrien. Unterschieden wird zwischen Messungen in Reflexion (Bragg-Brentano-Anordnung) und Transmission (Debye-Scherrer-Anordnung). Für polykristalline Pulverproben ist die Debye-Scherrer-Anordnung vorteilhaft. Sie gibt, aufgrund der Messung in Transmission, Aufschluss über die gesamte Probe und durch Rotation der Probe können Struktureffekte verringert werden. Weiterhin können kleinere Probenmengen untersucht werden und die Messungen von luftempfindlichen Proben sind erleichtert, da sie in abgeschmolzenen Glaskapillaren durchgeführt werden können.

Die Interpretation eines gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramms erfolgt zunächst durch einen Vergleich mit den Literaturdaten. Insbesondere über die Lage der Reflexe und deren Intensität kann eine Zuordnung zu einer Substanz und eine Identifikation ihrer Kristallstruktur erfolgen. Die Form der Reflexe enthält beispielsweise Informationen über

Fehlstellen und Stapelfehler. Um die Gitterparameter und einige weitere Parameter der Probe, wie zum Beispiel die Kristallitgröße, zu bestimmen, kann eine Rietveld-Anpassung durchgeführt werden (Abschnitt 2.2.2).

Bei der Charakterisierung von Nanopartikeln mittels Röntgenpulverdiffraktometrie sind einige Einschränkungen zu beachten.^[74] Der wichtigste Faktor ist die Verbreiterung der Reflexe. Da keine ausreichende Anzahl an Gitterebenen vorhanden ist, die durch destruktive Interferenz die Strahlung auslöschen, welche die Bragg-Gleichung nicht erfüllt, liegen verbreiterte Reflexe vor. Diese Verbreiterung in Abhängigkeit von der Kristallitgröße wird durch die Scherrer-Gleichung^[75] beschrieben:

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

L beschreibt die Kristallitgröße senkrecht zur Netzebene, k ist die Scherrer-Konstante, β die integrale Breite des Reflexes, λ die Wellenlänge und θ der Bragg-Winkel. Die Scherrer-Konstante ist von verschiedenen Faktoren wie der Form der Kristallite, der Definition von L und β und der Größenverteilung der Kristallite abhängig. Die Größenverteilung der Kristallite und die Form der kristallinen Bereiche beeinflussen die Reflexform ebenfalls. Weiterhin ist zu beachten, dass es bei Nanopartikeln häufig zu Spannungen und somit Verkürzungen oder Verlängerungen einzelner Gitterachsen kommt, welche ebenfalls zu einer Verbreiterung oder Verschiebung von Reflexen führen kann.^[76] Außerdem sind in Nanopartikeln häufig Stapelfehler vorzufinden, welche die Form, Lage und Intensität der Reflexe stark beeinträchtigen.^[77-78]

In dieser Arbeit wurde ein Diffraktometer (Fa. STOE, Stadi P) mit kleinem ortsempfindlichem Detektor mit $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 0,70930 \text{ \AA}$, Monochromator: Ge(111)) verwendet. Die Messung erfolgte in Debye-Scherrer-Geometrie und die Proben wurden für die Messung in Glaskapillaren gefüllt, um Luftkontakt zu vermeiden.

2.2.2. Rietveld-Methode

Bei der Rietveld-Verfeinerung werden verschiedene Parameter eines vorhandenen Strukturmodells über ein iteratives Verfahren angepasst, um das gemessene Diffraktogramm möglichst genau zu simulieren. Über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate werden außerdem der Untergrund, die Gitterparameter, die Besetzungsfaktoren, Formfaktoren und die Kristallitgröße optimiert. Weiterhin kann die quantitative Zusammensetzung von Phasengemischen berechnet werden.

Gütefaktoren, welche für die Bewertung der Anpassung verwendet werden können, sind der GOF (engl.: *goodness-of-fit*) und der gewichtete R -Faktor, R_{wp} (engl.: *weighted profile R-factor*).

Der erwartete R -Faktor wird durch R_{exp} (engl.: *expected R-factor*) beschrieben. Eine Übersicht über diese Größen und ihren Einfluss kann in der Literatur gefunden werden.^[79] Die Größen sind wie folgt definiert:

$$R_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i w_i y_{0,i}^2}}$$

$$R_{\text{wp}} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{c,i} - y_{o,i})^2}{\sum_i w_i y_{0,i}^2}}$$

$$GOF = \frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{exp}}}$$

Hierbei steht $y_{0,i}$ für die gemessene und $y_{c,i}$ für die berechnete Intensität am Punkt i . w_i ist ein Wichtungsfaktor, der $\frac{1}{\sigma^2} [y_{0,i}]$ entspricht. N steht für die Anzahl der Messpunkte und P für die Anzahl der variierten Parameter. Die Rietveld-Anpassung wird in dieser Arbeit mit dem Programm TOPAS Version 4.2^[80] durchgeführt.

2.3. Elektronenmikroskopie

2.3.1. Arten der Elektronenmikroskopie

Im Vergleich zum herkömmlichen Lichtmikroskop können bei Elektronenmikroskopen aufgrund der kleineren Wellenlänge der Elektronen deutlich höhere Vergrößerungen erreicht werden. Die Bauarten werden in Raster- (REM) und Transmissionselektronenmikroskope (TEM) unterteilt. Im Rasterelektronenmikroskop wird die Probe mit einem Elektronenstrahl abgerastert wobei verschiedene Wechselwirkungsarten auftreten. Hierbei werden hauptsächlich Informationen über die Oberfläche einer Probe erhalten. Im Transmissionselektronenmikroskop werden deutlich höhere Beschleunigungsspannungen (meist 120 oder 200 kV) als im Rasterelektronenmikroskop (meist 5-30 kV) verwendet und somit höhere Auflösungen und Eindringtiefen erreicht. Aufgrund der geringen Größe der in dieser Arbeit erhaltenen Nanopartikel wurde ausschließlich die Transmissionselektronenmikroskopie angewendet.

2.3.2. Transmissionselektronenmikroskopie

Mit modernen Transmissionselektronenmikroskopen ist eine atomare Auflösung möglich. Somit können detaillierte Informationen über den atomaren Aufbau und Defekte in Kristallen erhalten werden. Insbesondere für die Analyse von Nanopartikeln ist die Transmissionselektronenmikroskopie unentbehrlich.

Der Aufbau des Transmissionselektronenmikroskops ist dem Aufbau des Lichtmikroskops ähnlich. Über eine Kathode, welche aus verschiedenen Materialien bestehen kann, wird ein Elektronenstrahl erzeugt, welcher zu einer Anode beschleunigt wird. Durch mehrstufige elektromagnetische Linsensysteme wird der Strahl vor und nach Durchtreten der Probe gebündelt bzw. abgelenkt. Der Aufbau ist in Abbildung 5 gezeigt.

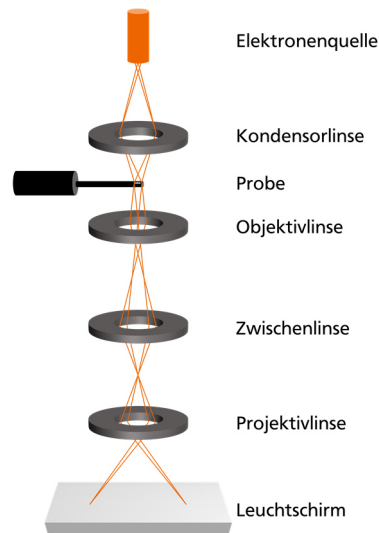


Abbildung 5: Anordnung der Linsen und Strahlengang in einem einfachen Transmissionselektronenmikroskop.

Der Probenhalter ist im Transmissionselektronenmikroskop ein wichtiges Bauteil. So gibt es beispielsweise Kipphalter, mit denen die Probe ausgerichtet werden kann, Kühl- oder Heizhalter, mit denen die Probe auf einer bestimmten Temperatur gehalten werden kann oder auch Transferhalter, die den Probentransfer ohne Luftkontakt von einer Handschuhbox in das Transmissionselektronenmikroskop ermöglichen. In dieser Arbeit wurde ein Transferprobenhalter (Fa. Gatan, Modell 648) verwendet, um die Proben ohne Luftkontakt von der Handschuhbox in das Transmissionselektronenmikroskop zu überführen. Transmissionselektronenmikroskope können außerdem mit verschiedenen Detektoren ausgestattet sein. Meist sind Detektoren für Hellfeld- und Dunkelfeld-Aufnahmen, Elektronenbeugung und die energiedispersive Röntgenspektroskopie (Abschnitt 2.3.3) vorhanden. In manchen Geräten ist auch ein Detektor für die Elektronenenergieverlustspektroskopie (Abschnitt 2.3.4) integriert.

Für die Eisennitrid-Eisenoxid-Core-Shell Partikel wurde ein aberrationskorrigiertes Mikroskop (Fa. JEOL, JEM ARM-F) mit „Schottky“-Feldemissionskathode (engl.: *field emission gun*, FEG) verwendet, welches mit 120 kV betrieben wurde. Für alle anderen Proben wurde in dieser Arbeit ein 200 kV Transmissionselektronenmikroskop (Fa. JEOL, JEM 2100F) verwendet. Die Analyse der Elektronenbeugung erfolgte mit dem Skript DiffTools.^[81] Das Programm JEMS wurde für die Simulation des Beugungsmusters und die hochaufgelöste Phasenkontrastsimulation für Fe₃N verwendet.^[82]

2.3.3. Energiedispersive Röntgenspektroskopie

In Transmissionselektronenmikroskopen wird zur quantitativen Bestimmung von Elementverteilungen häufig die energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl.: *energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDS) verwendet. Wenn ein Elektron mit hoher Beschleunigung auf die Elektronenhülle eines Atoms trifft, kann ein kernnahes Elektron in einen höheren energetischen Zustand oder das Vakuumniveau angeregt werden. Die so entstandene Lücke wird dann durch ein energetisch höher liegendes Elektron gefüllt. Die Energiedifferenz wird in Form von Röntgenstrahlung frei, welche für das jeweilige Element charakteristisch ist. Der Ablauf der Entstehung der Röntgenstrahlung ist in Abbildung 6 (a) gezeigt. Der Übergang wird nach dem Muster M_n benannt. M steht hierbei für die Schale, aus der das angeregte Elektron stammt und n ist ein griechischer Buchstabe, der beschreibt, wie viele Schalen zwischen der Lücke und dem auffüllenden Elektron liegen (Abbildung 6 (b)). Die Intensität der Signale und deren Verhältnis zueinander gibt mithilfe einiger element-, geräte- und messspezifischer Korrekturfaktoren Aufschluss über die Elementverteilung in der Probe.

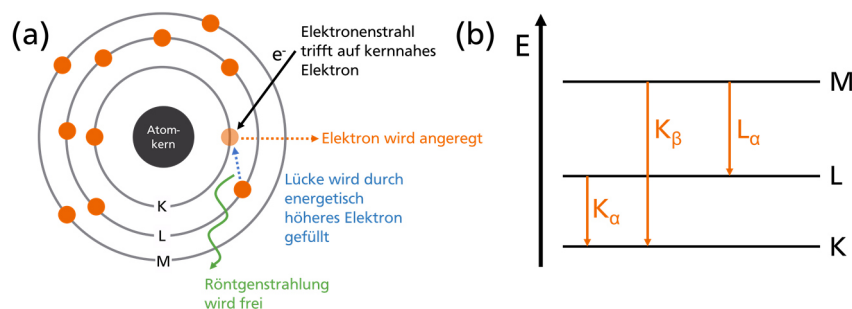


Abbildung 6: (a) Entstehung der Röntgenstrahlung durch Anregung eines kernnahen Elektrons durch den Elektronenstrahl für die energiedispersive Röntgenspektroskopie und (b) Benennung der Übergänge.

Im Transmissionselektronenmikroskop (Fa. JEOL, JEM 2100F) wird für die Messung der Eisennitrid- und Chromnitrid-Proben ein EDS-Detektor (Fa. Oxford Instruments, X-Max 80) verwendet. Die Quantifizierung der Ergebnisse der energiedispersiven Röntgenspektroskopie wurde mittels Cliff-Lorimer-k-Faktor Methode^[83] durchgeführt.

2.3.4. Elektronenenergieverlustspektroskopie

Die Elektronenenergieverlustspektroskopie (engl.: *electron energy loss spectroscopy*, EELS) ist eine Methode, welche in Transmissionselektronenmikroskopen eingesetzt wird und die quantitative Analyse insbesondere leichter Elemente im Vergleich zur energiedispersiven Röntgenspektroskopie verbessert.^[84] Außerdem sind Aussagen über die Probendicke sowie Ladung und chemische Umgebung der Elemente und viele weitere physikalische Eigenschaften möglich.

Die Methode beruht auf inelastischen Wechselwirkungen der Elektronen mit der Probe. Werden nahezu monoenergetische Elektronen verwendet, kann der Energieverlust beim Durchtreten der Probe berechnet werden, indem die Energie der transmittierten Elektronen gemessen wird. In einem EEL-Spektrum wird die relative Frequenz gegen den Energieverlust aufgetragen. Ein schematisches EEL-Spektrum ist in Abbildung 7 gezeigt.

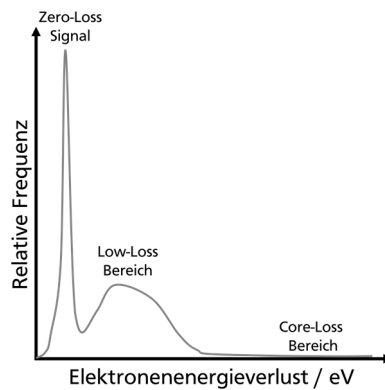


Abbildung 7: Schematisches EEL-Spektrum.

Bei der Analyse eines EEL-Spektrums wird zwischen verschiedenen Signalen unterschieden. Das sogenannte *Zero-Loss-Signal* wird durch nicht gestreute oder elastisch gestreute Elektronen verursacht und ist das stärkste Signal im Spektrum. Im sogenannten *Low-Loss-Bereich* (ca. < 50 eV) werden Elektronen, welche zuvor durch Elektronen in der äußeren Elektronenhülle der Probe inelastisch gestreut wurden, angezeigt. Dieser Messbereich lässt Aussagen über optische Eigenschaften und Bandstruktur, aber auch eine Elementidentifizierung zu.^[84] Der Plasmonenpeak, welcher vor allem in Metallen durch Plasmonenschwingungen der äußeren Elektronenhülle verursacht wird, kann außerdem indirekt als Informationsquelle genutzt werden. Das Verhältnis von Plasmonenpeak zu *Zero-Loss-Peak* gibt einen Hinweis auf die Probendicke.

Der *Core-Loss-Bereich* (ca. > 50 eV) entsteht durch inelastische Wechselwirkungen des Elektronenstrahls mit der inneren Elektronenhülle von Atomen. Durch Anregung von Elektronen kernnaher Schalen entsteht ein elementspezifischer Energieverlust. Die typische Form dieser Ionisationskanten beinhaltet einen steilen Anstieg und ein langsames Abfallen der Intensität, da die ionisierten Elektronen mehr als die zur Ionisierung nötige Energie aufnehmen können. Die Fläche unter den Ionisationskanten kann zur Quantifizierung der Elemente genutzt werden. Die Feinkantenstruktur (engl.: *energy-loss near-edge structure*, ELNES) erlaubt eine Analyse der Oxidationsstufe und chemischen Umgebung eines Atoms durch den Vergleich mit Literaturdaten.

In dieser Arbeit wurde für die Analyse der Eisennitrid-Eisenoxid-*Core-Shell*-Nanopartikel ein EEL Spektrometer (Fa. Gatan, Enfina) verwendet.

2.4. Dynamische Differenzkalorimetrie

Bei der dynamischen Differenzkalorimetrie (engl.: *differential scanning calorimetry*, DSC) wird in Abhängigkeit der Temperatur, während die Probe erhitzt oder abgekühlt wird, der Unterschied des Wärmestroms von einer Referenz zur Probe gemessen. Sie unterscheidet sich von anderen thermischen Messmethoden wie der Differenzthermoanalyse (DTA), da ein Wärmestromunterschied und nicht wie bei der DTA ein Temperaturunterschied gemessen wird.

Über die Messung des Wärmestromunterschieds können materialspezifische Übergangstemperaturen wie z.B. die Glas-, Kristallisations- oder auch Schmelztemperatur bestimmt werden. Weiterhin können Reaktionsenthalpien ($\Delta_r H$) und die spezifische Wärmekapazität (C_p) analysiert werden. In dieser Arbeit wurde ein Kalorimeter (Fa. TA Instruments, Q2000) für die Messung der Chromnitrid-Proben verwendet.

Die Chromnitrid-Nanopartikel wurden in luftdichten Aluminiumpfannen (Fa. TA Instruments, Tzero) mit einer Presse eingeschlossen. Thermogramme wurden beim Abkühlen und Aufheizen mit 10 K/min über einen Temperaturbereich von 175 bis 295 K gemessen.

2.5. Elementaranalyse

2.5.1. Analysierte Elemente

Die Chromnitrid-Nanopartikel wurden vom Mikroanalytischen Labor Pascher, Remagen, Deutschland, mit verschiedenen Methoden auf ihren Sauerstoff-, Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Chromgehalt untersucht.

2.5.2. Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts

Für die Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts wurde die Probe im Sauerstoffstrom bei 1050 °C verbrannt und dann mittels CH-Analysator (Heraeus/Mannertz/Pascher) untersucht. Der Wassergehalt des entstehenden Gases wurde mittels IR-Spektroskopie analysiert und daraus der Wasserstoffgehalt berechnet. Das Gas wurde in Natronlauge geleitet, wodurch das entstandene Kohlenstoffdioxid absorbiert wird. Die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit dieser Lösung wurde zur Berechnung des Kohlenstoffgehalts verwendet.

2.5.3. Bestimmung des Sauerstoffgehalts im Exhalograph

Um den Sauerstoffgehalt zu bestimmen, wurde die Probe zunächst in einem Graphittiegel bei 2700 °C im Vakuum entgast und mittels Exhalograph (Balzers) untersucht. Das durch die Reaktion der Probe mit dem Graphit entstandene Kohlenstoffmonoxid wurde mittels IR-Absorption analysiert und daraus der Sauerstoffgehalt berechnet.

2.5.4. Bestimmung des Stickstoffgehalts nach Dumas

Für die Bestimmung des Stickstoffgehalts wurde die Probe im Sauerstoffstrom verbrannt und die entstandenen Gase über Kupferoxid geleitet. Anschließend wurde das Trägergas auf CO₂ umgeschaltet und die bei der Verbrennung entstandenen Gase über metallisches Kupfer geleitet, um die Stickoxide zu N₂ zu reduzieren und überschüssigen Sauerstoff zu binden. Um saure Reaktionsgase und das Trägergas CO₂ zu binden, wurde das Gasgemisch in ein mit 50 %iger Kalilauge gefülltes Azotometer gespült. Der Stickstoffgehalt wurde gasvolumetrisch gemessen (N-Analysator; Pascher).

2.5.5. Bestimmung des Chromgehalts

Um den Chromgehalt der Probe zu bestimmen, wurde sie mit Salpetersäure/Flusssäure bei ca. 180 °C aufgeschlossen. Mittels ICP-AES (engl.: *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*, Fa. Thermo Instruments, iCap 6500) wurde der Chromgehalt detektiert.

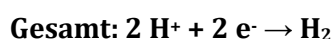
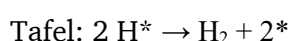
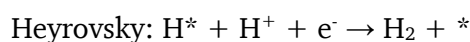
2.6. Elektrochemische Wasserspaltung

2.6.1. Grundlagen

Die elektrochemische Spaltung von Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff ist eine Schlüsseltechnologie auf dem Weg zu sauberer und erneuerbarer Energie. Der Strom für die Elektrolyse könnte beispielsweise durch Solarenergie erzeugt und der bei der Elektrolyse entstandene Wasserstoff als Treibstoff genutzt werden. Die Forschung konzentriert sich auf die Suche nach effizienten, kostengünstigen und stabilen Katalysatoren. Die Halbreaktionen, die Wasserstoff- und Sauerstoffbildungsreaktion, werden meist bei der Katalysatorentwicklung getrennt betrachtet.

2.6.2. Bildung von Wasserstoff

Bei der Bildung von Wasserstoff (engl.: *hydrogen evolution reaction*, HER), während der elektrochemischen Wasserspaltung, werden zwei Elektronen übertragen. Die Reaktion kann in saurer Lösung entweder nach dem Volmer-Heyrovsky- oder Volmer-Tafel-Mechanismus ablaufen:^[85]

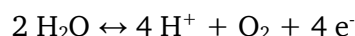


Hierbei markiert * eine katalytisch aktive Stelle an der Katalysatoroberfläche. Der geschwindigkeitslimitierende Schritt ist von der Adsorptionsenergie des Wasserstoffs abhängig. Ist die Wechselwirkung zu stark, ist die Desorption (Heyrovsky- bzw. Tafel-Schritt) der geschwindigkeitslimitierende Schritt. Der Volmer-Schritt ist geschwindigkeitslimitierend, wenn die Wechselwirkung zu schwach ist und somit die Adsorption limitiert. Bei der Entwicklung eines Katalysators muss daher darauf geachtet werden, dass die Bindung von Wasserstoff an der Katalysatoroberfläche weder zu stark noch zu schwach ist. Diese Voraussetzung wird Sabatier-Prinzip genannt. Hilfreich können DFT-Rechnungen sein, welche die Berechnung der freien Bindungsenthalpie zulassen und somit die Darstellung des sogenannten Vulkan-Plots ermöglichen.^[86] Aufgetragen wird hierfür die elektrische Stromdichte gegen die freie Bindungsenthalpie, wodurch gute Katalysatorverbindungen schnell erkannt werden können. Das beste bekannte Katalysatormaterial für die Bildung von Wasserstoff ist Platin. Aufgrund der hohen Kosten des Edelmetalls wird versucht, es durch kostengünstigere Materialien zu ersetzen.^[87-88] Hierfür können beispielsweise Übergangsmetalle,^[89] Übergangsmetallcarbide (z.B. Mo₂C^[90]), Übergangsmetallphosphide (z.B. Ni₂P,^[91-92] Co_xP^[92-93]) oder auch Übergangsmetallboride (z.B. Mo_xB,^[94-95] Co₂B^[30]) genutzt werden. Die Nutzung von Übergangsmetallnitriden als Katalysator für die Wasserstoffbildungsreaktion ist bislang unzureichend erforscht.^[34, 96-99]

Die Oxidation von Wasserstoff (engl.: *hydrogen oxidation reaction*, HOR) beinhaltet die gleichen Reaktionsschritte wie die Bildung von Wasserstoff in umgekehrter Richtung. Obwohl Platin der beste Katalysator für die Oxidation von Wasserstoff ist, sind nicht alle Verbindungen, welche gute Katalysatoren für die Bildung von Wasserstoff sind, ebenfalls gut für die HOR. Die Gründe sind noch nicht ausreichend verstanden. Eine mögliche Begründung ist, dass die Anhängigkeit der freien Bindungsenthalpie von der Bedeckung des Katalysators mit Wasserstoff abhängt.^[85]

2.6.3. Bildung von Sauerstoff

Die Sauerstoffbildungsreaktion (engl.: *oxygen evolution reaction*, OER) ist stark vom pH-Wert abhängig. In sauren oder neutralen Lösungen werden zwei Wassermoleküle zu vier Protonen, einem Sauerstoffmolekül und vier Elektronen zersetzt:



Das Halbzellenpotential beträgt bei Normalbedingungen 1,23 V.^[100] Der Einfluss des pH-Wertes auf dieses Potential kann vermieden werden, indem eine reversible Wasserstoffelektrode (engl.: *reversible hydrogen electrode*, RHE) als Referenzelektrode verwendet wird. Die hohe Überspannung dieser Reaktion wird durch Übertragung der vier

Elektronen verursacht, welche in mehreren Ein-Elektronen-Übertragungen geschieht.^[100] Der ideale Elektrokatalysator zeigt eine niedrige Überspannung, ist stabil und kostengünstig. Der bisher beste Katalysator, RuO₂, zeigt zwar eine niedrige Überspannung, weist jedoch in saurer und basischer Lösung eine schlechte Stabilität auf. IrO₂ ist etwas stabiler und zeigt eine ähnlich gute OER-Aktivität. Über längere Zeit bildet es aber unter OER-Bedingungen IrO₃, welches in Lösung geht.^[101] Ein gemeinsamer Nachteil dieser beiden edlen Katalysatormaterialien ist ihr hoher Preis. Daher wird nach stabileren und kostengünstigeren Materialien gesucht.

Als vielversprechend haben sich insbesondere verschiedene Übergangsmetallhydroxid(oxid)e oder -oxide,^[102] aber auch Übergangsmetallboride (z. B. Ni_xB^[29, 103], Co₂B,^[30] (Co_{1-x}Fe_x)₂B^[104]) erwiesen. Zur Aktivität von Übergangsmetallnitriden als Katalysatoren für die elektrochemische Sauerstoffbildungsreaktion existieren bislang im Vergleich zu den Übergangsmetallhydroxid(oxid)en nur wenige Veröffentlichungen.^[31, 34, 99] In Kombination mit der Sauerstoffreduktionsreaktion (engl.: *oxygen reduction reaction*, ORR) oder HER kann die OER für Brennstoffzellen verwendet werden.

2.6.4. Bestimmung der Aktivität von Katalysatoren bei der elektrochemischen Wasserspaltung

Die Aktivität der Katalysatoren bei der elektrochemischen Wasserspaltung wird mit dem 3-Elektroden-Aufbau bestimmt. Hierfür werden eine Referenzelektrode, eine Arbeitselektrode und eine Gegenelektrode verwendet. Die Arbeitselektrode besteht in der Regel aus einer Scheibenelektrode aus Glaskohlenstoff, auf die eine Suspension des zu untersuchenden Katalysatormaterials aufgetragen wird. Die Suspension enthält neben dem Katalysatormaterial und einem Lösungsmittel (meist Isopropanol) häufig auch Kohlenstoff. Außerdem wird als ionenleitfähiges Bindemittel etwas Nafion zugegeben. Die Suspension wird nach dem Auftragen auf die Elektrode an Luft getrocknet. Die Materialien der Referenzelektrode unterscheiden sich je nachdem, welche Säure oder Base bei der Messung verwendet wird. Üblich sind Quecksilber-Quecksilberoxid- oder Silber-Silberchlorid-Referenzelektroden. Ein Potentiostat wird als Spannungsquelle genutzt. Bei Auftragungen wird die Spannung auf eine reversible Wasserstoffreferenzelektrode umgerechnet, um Katalysatormaterialien leichter vergleichen zu können. Meist wird die Überspannung η im Vergleich zur reversiblen Wasserstoffelektrode angegeben, um die Güte eines Katalysators zu bewerten.

In dieser Arbeit wird mit einem 3-Elektroden-Aufbau gearbeitet und ein Potentiostat (Fa. CH Instruments, Electrochemical Analyzer) für die Messung der Aktivität der Katalysatoren bei der elektrochemischen Wasserspaltung verwendet.

2.7. Präparative Methoden

2.7.1. Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre

Die verwendeten Reaktanden werden in einem Handschuhkasten gelagert und entweder darin oder an herkömmlichen Schutzgasanlagen mittels Schlenktechnik gehandhabt, um Luftkontakt zu vermeiden. Die Umsetzungen finden entweder im Vakuum oder unter Argonatmosphäre statt. Hierfür werden alle Glasgeräte dreimal im Vakuum ausgeheizt und dann wieder mit Argon befüllt. Argon wird vorher über Trockentürme und einen Titanschwammofen getrocknet. Die erhaltenen Produkte sind meist luftempfindlich und werden ebenfalls im Handschuhkasten oder an der Schutzgasanlage gelagert und gehandhabt.

Die Quarzglashalbampullen für die Temperaturbehandlung der Produkte haben eine Wandstärke von 1,5 mm und einen Innendurchmesser von 17 mm und werden im Trockenschrank bei 110 °C gelagert. Sie werden vor der Reaktion mit einem Quickfitaufsatz versehen und im Vakuum ausgeheizt.

2.7.2. Eigenschaften von Ammoniak

Ammoniak ist eine bei Raumtemperatur und Normaldruck gasförmige, toxische, umweltschädliche und ätzende Verbindung. Wird mit den entsprechenden Sicherheitsvorkehrungen gearbeitet, kann es unterhalb von -33 °C bei Normaldruck verflüssigt werden und als Lösungsmittel und Reaktionspartner genutzt werden. Der Vergleich der Eigenschaften von flüssigem Ammoniak mit Wasser ist hilfreich.^[105] Das Ammoniakmolekül hat wie das Wassermolekül ein vergleichsweise kleines Volumen, ist nicht planar, hat einen Dipolcharakter, bildet daher Wasserstoffbrücken und besitzt eine ähnlich hohe Dielektrizitätskonstante. Die Dielektrizitätskonstante ist allerdings etwas niedriger als die von Wasser, weshalb ionische Verbindungen in Ammoniak schlechter und kovalente Verbindungen besser löslich sind.^[106] Grundsätzlich kann gesagt werden, dass bei der Löslichkeit von Halogeniden in flüssigem Ammoniak ein Trend zu erkennen ist. Die Löslichkeit steigt von den Fluoriden zu den Iodiden, weshalb häufig Bromide oder Iodide für Reaktionen in Ammoniak verwendet werden. Analog zu den Hydraten existiert außerdem eine Vielzahl von Ammoniakaten. Insbesondere von W. Biltz wurden hierzu Arbeiten veröffentlicht.^[107-109] Die Menge des in das Salz eintretenden Ammoniaks ist abhängig von Temperatur und Druck. Wie auch in Wasser findet in Ammoniak eine Autoprotolyse statt:



Säure-Base-Reaktionen können daher in Ammoniak ebenso formuliert werden. Die Stärken der Säuren und Basen in Ammoniak unterscheiden sich aber deutlich von ihren Stärken in Wasser.^[106] Einer der wichtigsten Unterschiede ist die höhere Bindungsstärke der N-H-

Bindungen in Ammoniak im Vergleich zu den O-H-Bindungen in Wasser. Die Ammonolyse ist daher weitaus weniger verbreitet als die Hydrolyse und viele in Wasser instabile Stoffe können in Ammoniak hergestellt werden. Weiterhin können in flüssigem Ammoniak bei Normaldruck Reaktionen zwischen -78 °C und -33 °C durchgeführt werden, was im Vergleich zu Wasser die Herstellung metastabiler Phasen begünstigt. Ammoniak ist in der Lage, einige Metalle unter der Bildung von solvatisierten Elektronen zu lösen, wodurch eine interessante Redoxchemie ermöglicht wird.

2.7.3. Reaktionen mit Alkalimetalllösungen in flüssigem Ammoniak

Eine der besonderen Eigenschaften von flüssigem Ammoniak ist das Lösen von Alkali- und einigen Erdalkalimetallen (Ca, Sr, Ba) sowie Europium und Ytterbium unter Bildung von solvatisierten Elektronen. Dieses Verhalten wurde zuerst von Weyl^[110-111] entdeckt und seitdem vielfach mit verschiedensten Methoden untersucht und beschrieben.^[105, 112-121] Die Lösungen sind je nach Konzentration kupferfarben oder blau. Neben flüssigem Ammoniak sind nur wenige Lösungsmittel in der Lage, solvatisierte Elektronen zu stabilisieren. Beispiele sind Methylamin,^[122-124] Tetrahydrofuran (THF) unter Zugabe von Naphthalin^[125-130] oder THF unter Zugabe von an das verwendete Alkalimetall angepassten Kronenethern.^[129]

Reaktionen mit Hilfe von Alkalimetalllösungen in flüssigem Ammoniak wurden insbesondere in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts intensiv in der Forschung behandelt. Mit der Entdeckung der Zintl-Ionen eröffnete Eduard Zintl^[39] ein umfangreiches Forschungsgebiet, welches auch heute noch überaus aktuell ist.^[131-133] George Watt forschte in den 1930er bis 1960er Jahren an der Reaktion von Übergangsmetallsalzen mit Alkalimetalllösungen.^[134-148] Aufgrund der damaligen technischen Möglichkeiten konnten die oft amorphen und luftempfindlichen Produkte nur unzureichend untersucht werden. In den letzten Jahren gab es einige Forschungsgruppen, welche diese Thematik wieder für die Synthese von Nanopartikeln aufgegriffen haben.^[149-152] Die Synthese von Nanopartikeln in flüssigem Ammoniak ist aber nicht auf die Reaktionen mit Alkalimetalllösungen beschränkt.^[153-155]

2.7.4. Ammoniakanlage

Die in dieser Arbeit verwendete Ammoniakanlage ist eine Vollglasapparatur, welche auf einer herkömmlichen Schlenk-Apparatur basiert. Wie in Abbildung 8 gezeigt, sind zwei Kühlfallen, welche für die Lagerung und Trocknung von Ammoniak (Linde, Reinheitsgrad 5.0) verwendet werden können, vorhanden. Das Kühlen der Kühlfallen erfolgt mittels Isopropanol-Trockeneis-Bad (iPrOH-CO₂). Außerdem sind zwei Quecksilber-Überdruckventile für das sichere Arbeiten mit Ammoniak unter Luftausschluss und als Druckanzeige verbaut. Verschiedene Hähne ermöglichen das Befüllen mit Ammoniak oder Argon, aber auch das Evakuieren der gesamten

Anlage oder einzelner Bereiche. Ammoniak, welches in der mit Natrium gefüllten Kühlfalle gelagert wird, wird spätestens nach einer Woche verdampft, um die Bildung von Natriumamiden oder anderen Zerfallsprodukten zu vermeiden. Die Apparatur wird stets unter Argon oder Vakuum gehalten. Argon wird vorher über Trockentürme getrocknet.

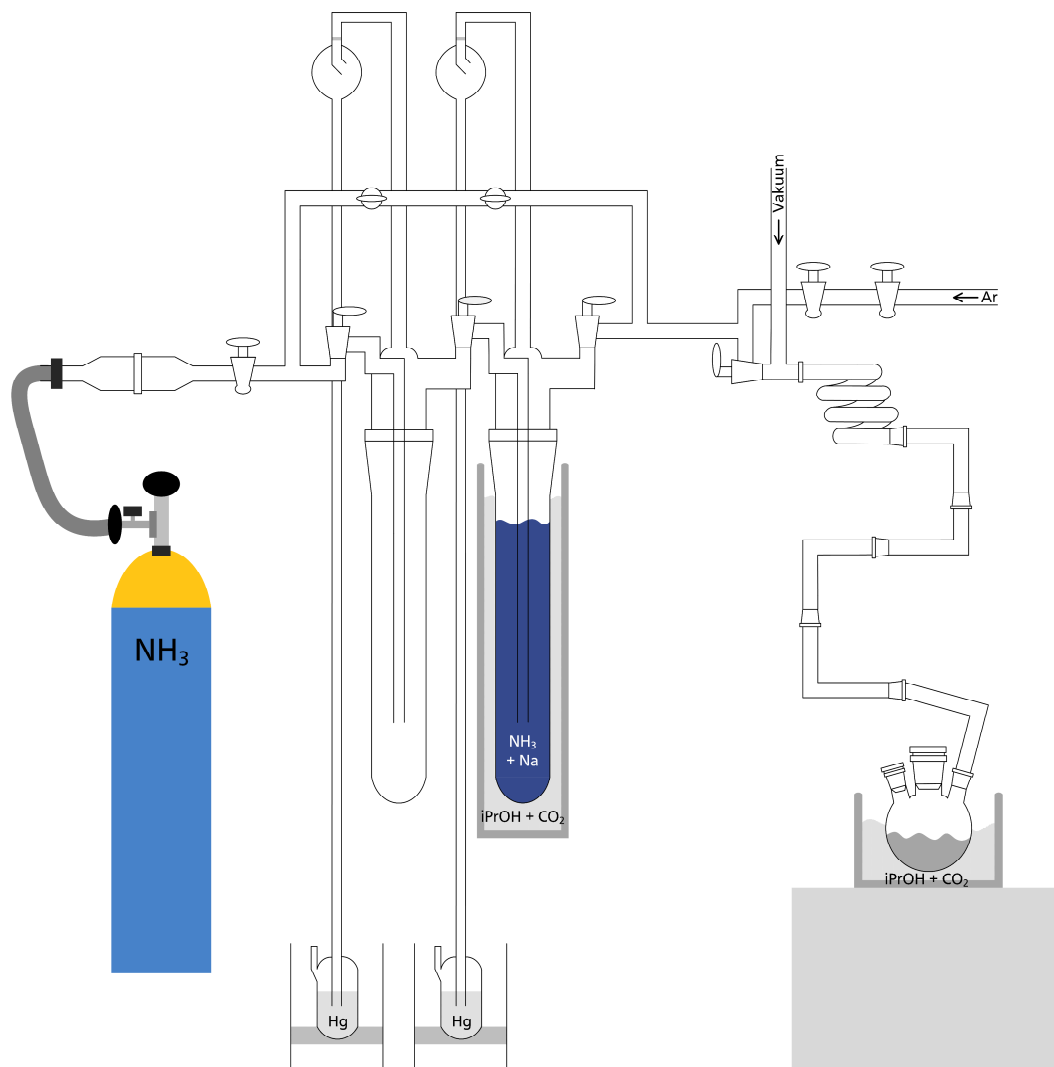


Abbildung 8: Schematischer Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten Ammoniakanlage.

2.7.5. Allgemeines zu Umsetzungen im Einschlussrohr unter Druck

Sogenannte Bombenrohre sind dickwandige Ampullen, welche Reaktionen in flüssigem Ammoniak bei bis zu 40 °C zulassen.^[156] Aufgrund der erhöhten Temperaturen sind in der Regel kürzere Reaktionszeiten und eine beschleunigte Kristallisation der Produkte als bei Reaktionen bei -78 °C möglich. Der Außendurchmesser dieser Ampullen beträgt 8 mm und die Wandstärke 1,5 mm. So ist laut Platzdruckformel der Fa. Schott bei Verwendung von Duranglas ein maximaler Innendruck von 32,3 bar möglich:

$$p = \frac{W \cdot 140 \text{ bar}}{d_{\text{außen}} - W}$$

Hierbei ist W die Wandstärke in mm und $d_{\text{außen}}$ der Außendurchmesser des Rohrs in mm. Da die Platzdruckformel nur für vollständig spannungsfreie Rohre mit gleichmäßiger Wandstärke und offenen Enden gilt, wird in der Regel ein Sicherheitsfaktor von 0,8 verwendet, sodass sich für Duranglas ein maximaler Innendruck von 25,8 bar ergibt.^[156] Das Aufheizen zu höheren Temperaturen ist entweder durch Verwendung eines Autoklavs^[157-158] oder von Quarzglas^[158] möglich. Ammonothermalsynthesen für die Herstellung verschiedener Verbindungen wurden in der Literatur ausführlich beschrieben.^[159-160]

Bei Raumtemperatur hat Ammoniak einen Dampfdruck von 8,6 bar, bei 40 °C beträgt dieser 15,6 bar.^[161] Bei der Berechnung der Ansatzgröße muss darauf geachtet werden, dass der Gesamtdruck aller entstehenden Gase den maximalen Innendruck nicht überschreitet.

2.7.6. Anfertigung von Einschlussrohren für Umsetzungen unter Druck

Für die Umsetzungen werden Rohrstücke mit einer Länge von 35 bis 40 cm zurechtgeschnitten. Diese werden mit einem Erdgas/Sauerstoff-Brenner in der Mitte getrennt. Durch Ausblasen werden runde Enden gleichmäßiger Wandstärke erzeugt. An die offene Seite des Rohrs wird eine NS14/23-Schliffhülse angesetzt. Dieser Schliff kann mit einem Hahn, welcher auf einer Seite einen NS14/23-Kern und auf der anderen Seite eine NS14/23-Hülse aufweist, verschlossen werden, um den Luftkontakt der Edukte zu vermeiden. Die Edukte werden im Handschuhkasten mit langen Trichtern in die Halbampullen gefüllt, um eine Verschmutzung der Abschmelzstelle zu vermeiden. Die Halbampullen werden im Trockeneis/Isopropanol-Bad gekühlt und mit kondensiertem Ammoniak gefüllt. Das Bombenrohr sollte maximal zu einem Drittel mit Ammoniak gefüllt sein. In flüssigem Stickstoff wird die Reaktionsmischung eingefroren und im Vakuum das Bombenrohr abgeschmolzen. Gründliches Tempern aller in der heißen Flamme bearbeiteten Stellen ist essenziell, um spannungsfreie, stabile Einschlussrohre zu erzeugen.

Einige spezielle Arbeitsschritte haben sich in der Praxis bewährt. Insbesondere bei Übergangsmetallsalzen kann es dazu kommen, dass die Ammoniakat-Bildung mit einer starken Vergrößerung des Volumens des Feststoffs einhergeht. Dies kann das Abschmelzen erschweren, sodass entsprechend weniger Übergangsmetallsalz eingesetzt werden muss. Ebenso kann es zur Wasserstoffbildung bei Reaktionen, welche bei der Kondensation auftreten, kommen. Hierdurch wird die weitere Kondensation von Ammoniak erschwert. Es bietet sich an, die Reaktionsmischung zwischendurch einzufrieren, Wasserstoff im Vakuum zu entfernen und dann mit der Kondensation fortzufahren. Außerdem ist es hilfreich, bei Reaktionen, welche große Mengen Wasserstoff erzeugen und schon bei -78 °C ablaufen, die

Reaktion erst vollständig ablaufen zu lassen und dann abzuschmelzen, um ein Platzen der Ampullen aufgrund der großen Menge an Wasserstoff zu vermeiden.

2.7.7. Öffnen von Bombenrohren in Schutzgas-Atmosphäre

Das Öffnen von Bombenrohren, welche Ammoniak enthalten, erfolgt mit einer speziellen Apparatur, um Luftkontakt zu vermeiden. Die Ampullen werden in einem Glasgerät (Abbildung 9 (a)) mit Hilfe eines Quickfits befestigt. Hierfür wird ein Gerät zum Festschrauben des Quickfits benutzt, welches eine zum Quickfit passende Verzahnung aufweist (Abbildung 9 (c)). Die Ampulle muss azentrisch ausgerichtet sein, damit das Gerät zum Anritzen der Ampulle (Abbildung 9 (b)) aufgesetzt werden kann, ohne die Ampulle zu beschädigen. Hierbei handelt es sich um ein Metallgerät, welches einen NS29/32-Schliff und an der unteren Seite einen Metalldorn zum Anritzen besitzt. Die Position des Metalldorns kann über eine Schraube eingestellt werden. Nachdem die Ampulle angeritzt wurde, kann sie mithilfe eines Rohrs oder des Schraubgeräts geknackt werden.

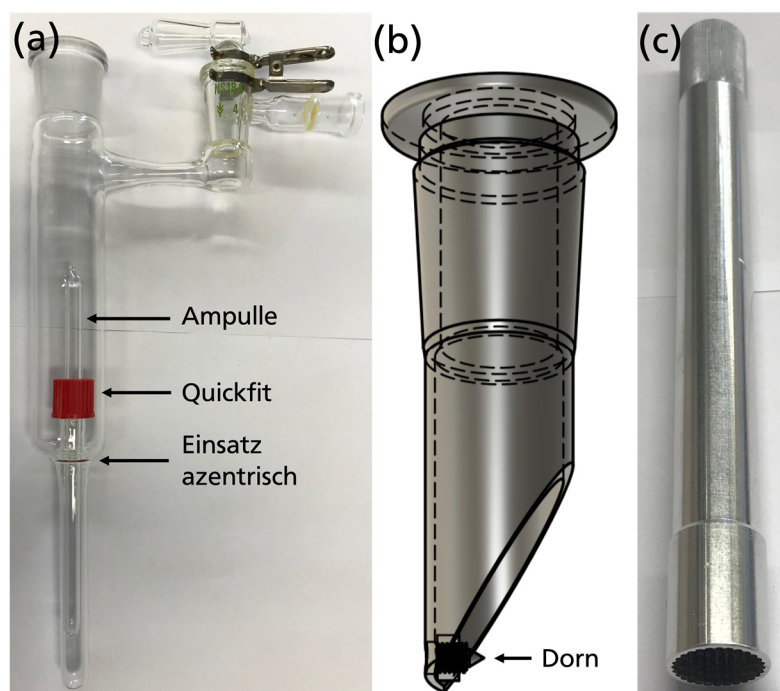


Abbildung 9: (a) Glasgerät zur Befestigung der Einschlussrohre mit azentrischem Einsatz und Quickfit, (b) Gerät zum Anritzen der Einschlussrohre mit Metalldorn, (c) Gerät zum Befestigen und Öffnen der Einschlussrohre mit zum Quickfit passender Verzahnung.

2.7.8. Vorbereitung der Lösungsmittel

Ammoniak (Linde, 5.0) wird mindestens zwölf Stunden vor der Reaktion in eine mit Natrium gefüllte Kühlfalle kondensiert. Es muss darauf geachtet werden, dass genug Natrium in der Kühlfalle vorhanden ist, um die blaue oder kupferfarbene Lösung zu erzeugen und somit Ammoniak zu trocknen.

Methanol, welches zum Waschen der Übergangsmetallnitrid-Nanopartikel verwendet wird, wird durch Erhitzen mit Magnesiumspänen getrocknet. In Anlehnung an Armarego und Chai^[162] werden 5 g Magnesium zusammen mit 1 l Methanol und einer kleinen Menge Iod 8 h zum Sieden erhitzt. Danach wird das Gemisch destilliert, um trockenes Methanol zu erhalten.

Tetrahydrofuran (THF), welches für die Synthese der Co₃B-Nanopartikel verwendet wird, wird mittels Freeze-Pump-Thaw-Methode entgast. THF wird hierzu zunächst in einen mit Argon gefüllten Kolben gefüllt und eingefroren. Wenn die Flüssigkeit vollständig gefroren ist, wird die Atmosphäre zehn Minuten lang evakuiert. Das Schlenkgefäß wird dann wieder verschlossen und das Lösungsmittel in einem Wasserbad aufgetaut. Dieser Prozess wird dreimal wiederholt. Beim letzten Auftauen sollte kein Gas mehr aus der Flüssigkeit entweichen.

3. Spezieller Teil

3.1. Eisennitrid-Nanopartikel

3.1.1. Genehmigung

Große Teile dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht.^[163] Abbildungen, Textabschnitte und Tabelle wurden verwendet und teilweise adaptiert mit Genehmigung von A.-M. Zieschang, J. D. Bocarsly, M. Dürrschnabel, L. Molina-Luna, H.-J. Kleebe, R. Seshadri, B. Albert, *Chemistry of Materials* **2017**, 29, 621. Copyright 2016 American Chemical Society.

3.1.2. Stand der Literatur

Der Stickstoffgehalt bestimmt in Eisennitriden maßgeblich die Kristallstruktur. Alle Eisennitride können als verzerrte oder nicht verzerrte kubisch-innenzentrierte (α), hexagonal-dichteste (ϵ) oder kubisch-dichteste (γ) Packung von Eisenatomen mit interstitiellem Stickstoff beschrieben werden. Die Kristallstrukturen von elementarem Eisen sind in Abbildung 10 gezeigt.

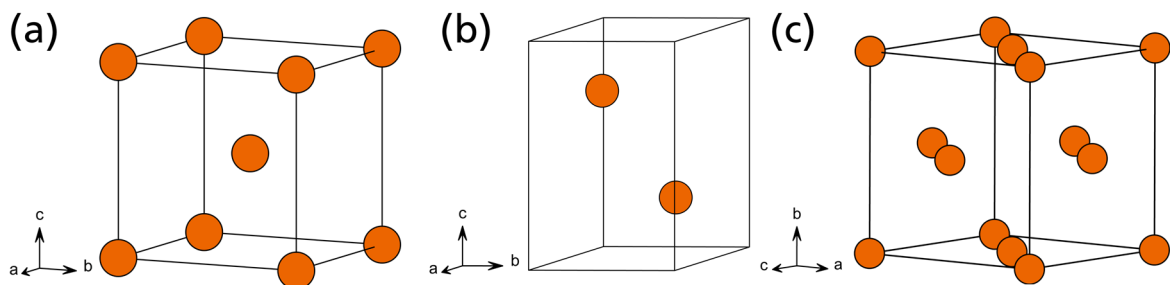


Abbildung 10: Aufbau der Elementarzellen von (a) kubisch-innenzentriertem (α), (b) hexagonal-dichtest gepacktem (ϵ), und (c) kubisch-dichtest gepacktem (γ) Eisen.

Die wichtigsten ferromagnetischen Eisennitride, in Reihenfolge absteigender Magnetisierung/Eisen-Atom, sind α' -Fe₁₆N₂, γ -Fe₄N, ϵ -Fe₃N_{1+x}. Außerdem existieren noch

γ' -FeN und ξ -Fe₂N, welche aber nicht ferromagnetisch sind. Von Jack wurde ein Phasendiagramm publiziert.^[164] Eisennitride werden durch dominante Fe-Fe-Wechselwirkungen stabilisiert, während die Stickstoffatome nur schwach an die Eisenatome gebunden sind.^[165] Die experimentellen Arbeiten von Tessier et al.^[165] zeigten außerdem, dass Eisennitride mit einem Stickstoffanteil von weniger als 20 % energetisch ungünstig sind. Theoretische Berechnungen ergaben 2011, dass ein vermutlich ferromagnetisches Pernitrid (FeN₂) über Hochdrucksynthesen zugänglich sein könnte.^[166] 2018 wurde die Existenz von FeN₂ durch experimentelle Arbeiten von Laniel et al. bestätigt.^[167] Die Stabilität von weiteren stickstoffreichen Eisennitriden wurde 2018 von Wu et al. berechnet.^[168]

Die Kristallstruktur von ε -Fe₃N_{1+x} mit $x = 0-0,33$ leitet sich von der des hexagonal-dichtest gepackten Eisens ab, es kristallisiert in der Raumgruppe $P6_322$. Von Jack wurde 1952 zunächst die Raumgruppe $P312$ als Strukturmodell für ε -Fe₃N_{1+x} mit $x = 0-0,33$ vorgeschlagen. Die Struktur der ε -Phase wurde vor allem von Leineweber et al.^[169-176] intensiv untersucht. Die Anordnung der Stickstoffatome mit resultierender Raumgruppe $P6_322$ wurde 1999 von Leineweber aufgeklärt.^[177] Die Elementarzelle ist in Abbildung 11 (a) gezeigt. Die Stickstoffatome befinden sich in einem Drittel der Oktaederlücken. 1930 wurden von Hendricks und Kosting die beiden Randphasen ε -Fe₂N und ε -Fe₃N beschrieben.^[178] ε -Fe₃N ist ferromagnetisch und hat eine Curie-Temperatur von 575 K.^[179] Die magnetischen Eigenschaften sind stark vom Stickstoffgehalt abhängig.^[180]

γ' -Fe₄N kristallisiert in der Raumgruppe $Pm-3m$ mit einer Kristallstruktur, welche sich von der des kubisch-dichtest gepackten Eisen ableitet.^[181] Es handelt sich um den Anti-Perowskit-Strukturtyp. Hierbei ist die Oktaederlücke in der Mitte der Elementarzelle durch ein Stickstoffatom besetzt. Die Elementarzelle ist in Abbildung 11 (b) gezeigt. Die magnetischen Eigenschaften wurden in der Literatur schon mehrfach beschrieben.^[182-184] Das magnetische Moment ist mit $2,21 \mu_B/\text{Fe}$ ^[184] nah an dem von kubisch-innenzentriertem Eisen ($2,22 \mu_B/\text{Fe}$). Die Curie-Temperatur von γ' -Fe₄N beträgt 761 K.^[184] γ' -Fe₄N zeigt außerdem interessante elastische Eigenschaften^[185] und eine Härte von 6,6 GPa.^[186]

α'' -Fe₁₆N₂ ist metastabil und kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4/mmm$. Die Anordnung der Eisenatome ist kubisch-innenzentriert und die Stickstoffatome besetzen Oktaederlücken-ähnliche Positionen.^[187] Die Struktur kann von der Struktur des γ' -Fe₄N abgeleitet werden, indem jedes zweite Stickstoffatom entfernt wird. Die Elementarzelle ist in Abbildung 11 (c) gezeigt. Für α'' -Fe₁₆N₂ wurde ein sehr hohes magnetisches Moment von bis zu $3,0 \mu_B/\text{Fe}$ beschrieben.^[188] Diese, für dünne Schichten beschriebene Eigenschaft, konnte allerdings wiederholt nicht reproduziert werden und die Ursache ist umstritten.^[189-190]

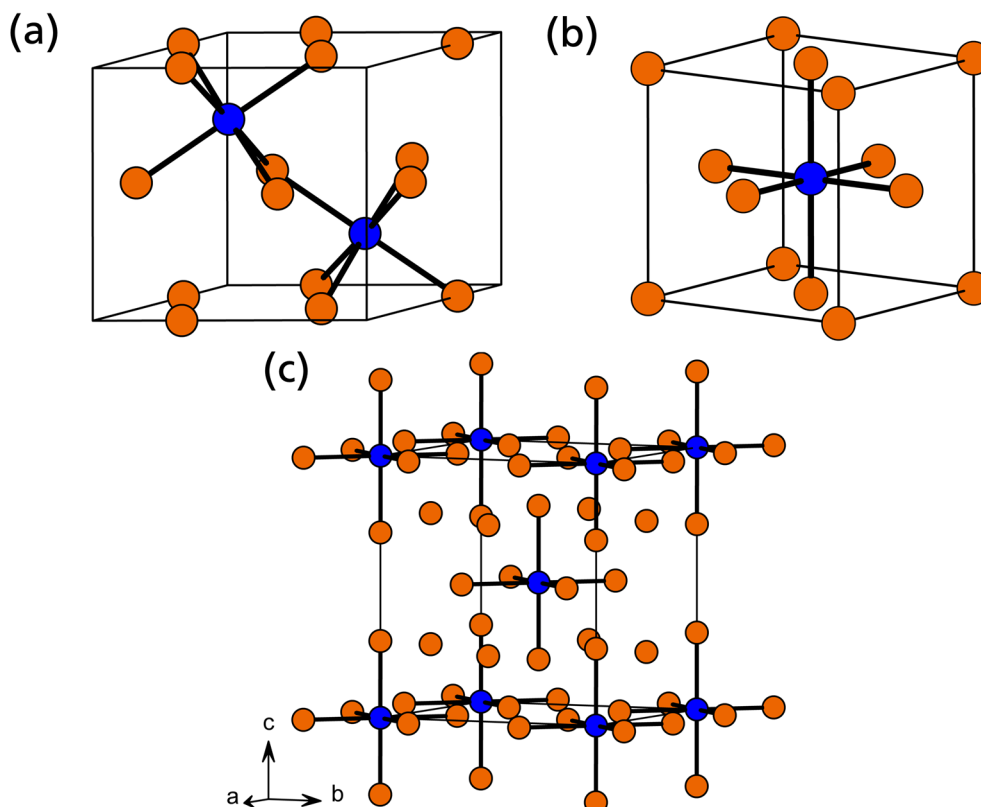


Abbildung 11: Elementarzellen von (a) ϵ -Fe₃N, (b) γ' -Fe₄N und (c) α'' -Fe₁₆N₂ mit Hervorhebung der Koordination der Stickstoffatome (blau: N, orange: Fe).

Eisennitride als Volumenmaterial oder Nanopartikel wurden der Literatur zufolge häufig durch Reaktionen von Feststoffen mit Gasen hergestellt. Hierfür wurden meist lange Reaktionszeiten oder hohe Temperaturen benötigt. Eine Möglichkeit ist die Reaktion von Eisen- oder Eisenoxid-Nanopartikeln mit gasförmigem Ammoniak oder einem Ammoniak-Wasserstoff-Gemisch.^[165, 172, 179, 190-192] Außerdem können Sol-Gel-Methoden verwendet werden.^[193] Eine Veröffentlichung von Bhattacharyya fasst die verschiedenen Möglichkeiten zur Synthese von Eisennitrid-Nanopartikeln und deren Eigenschaften zusammen.^[192] Watt und Jenkins untersuchten erstmals die Synthese von ϵ -Fe₃N in flüssigem Ammoniak.^[141] Einkristalle von γ' -Fe₄N konnten beispielsweise durch Transportreaktion in überkritischem Ammoniak erhalten werden.^[194] Dünne Schichten der Eisennitride werden meist über verschiedene Sputtermethoden^[195-196] oder *Molecular Beam Epitaxy* (MBE)^[197] hergestellt. Umsetzungen unter hohem Druck wurden für die Herstellung hochkoordinierter und stickstoffreicher Nitride wie z.B. FeN im NiAs-Strukturtyp durchgeführt.^[198-199]

3.1.3. Synthese von Eisennitrid-Nanopartikeln in flüssigem Ammoniak

Eisennitrid-Nanopartikel wurden durch Reaktion von Eisen(II)-bromid mit Natrium in flüssigem Ammoniak hergestellt. Hierfür wurden 7,722 g (35,8 mmol, 1 Äq.) Eisen(II)-bromid (Sigma-Aldrich, 98 %) vorgelegt und ca. 50 ml Ammoniak (Linde, 5.0) bei -78 °C dazu kondensiert. Beim Kondensieren färbte sich der braungelbe Feststoff erst weiß und dann

hellbraun. Die Farbveränderung wurde vermutlich durch die Bildung verschiedener Ammoniakate (sechs, zwei oder ein Molekül NH_3 pro Formeleinheit)^[109] verursacht. Im Argon-Gegenstrom wurden 1,647 g (71,6 mmol, 2 Äq.) Natrium (Riedel-De-Haën, 99,5 %) zugegeben. Die Suspension färbte sich sofort schwarz. Die Mischung wurde 2 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten und alle 20 Minuten je eine Minute aus dem Kältebad genommen, um sie zu rühren. Um Ammoniak zu verdampfen wurde, die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt. Der schwarzgraue Feststoff wurde 8 h im dynamischen Vakuum getrocknet. Mit einem Syntheseansatz konnten etwa 2 g des Produkts erhalten werden. Der Feststoff wurde aufgeteilt und in Quarzglashalbkampullen im Vakuum temperaturbehandelt. Die verwendeten Temperaturprogramme sind in Abbildung 12 gezeigt. Es war wichtig, dass die Temperatur, insbesondere am Anfang, langsam erhöht wurde, da der Druck stark anstieg. Nach der Temperaturbehandlung wurde der Feststoff mit Methanol gewaschen, um das Nebenprodukt NaBr zu entfernen. Das Produkt war ein schwarzer, pyrophorer Feststoff, welcher sich bei schnellem Luftkontakt entzündete.

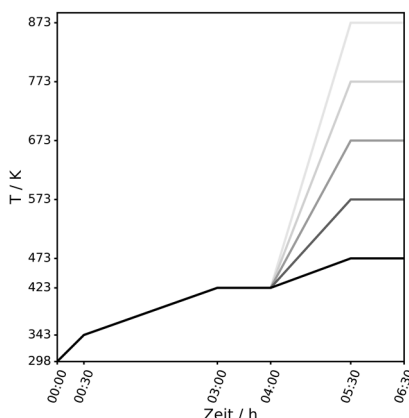


Abbildung 12: Temperaturprogramme für die Temperaturbehandlung der Eisennitrid- und Eisen-Nanopartikel. Durch fünf- bis zehnminütigen Kontakt mit einem Argon-Luft- oder Stickstoff-Luft-Gemisch konnten die Partikel gegenüber Luft stabilisiert werden. Hierfür wurden die Partikel in ein Schlenk-Gefäß gegeben und durch vorsichtiges Öffnen eines Hahns langsam mit Luft in Kontakt gebracht. Diese Partikel werden im Folgenden als partiell oxidierte $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ -Nanopartikel beschrieben.

3.1.4. Charakterisierung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der Eisennitrid-Nanopartikel vor und nach der Temperaturbehandlung bei verschiedenen Temperaturen sind in Abbildung 13 gezeigt. Vor der Temperaturbehandlung war das Produkt größtenteils amorph. Die durch die kristallinen Anteile verursachten, sehr breiten Reflexe, können alleine durch röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchungen nicht zweifelsfrei zugeordnet werden.

Elektronenbeugung an den Nanopartikeln vor der Temperaturbehandlung (Abbildung 16) zeigte allerdings Übereinstimmung mit dem Reflexmuster von γ' -FeN. Nach Temperaturbehandlung bei 473 K konnten breite Reflexe von ε -Fe₂N erkannt werden (Abbildung 13 (b)). Die asymmetrische Form dieser Reflexe ließ auf eine nicht vollständig geordnete Kristallstruktur schließen. Die Verbreiterung der Reflexe ist für stickstoffreiche Vertreter der ε -Phase von Leineweber beschrieben worden.^[200] Die Temperaturbehandlung bei 573 K führte laut Röntgenpulverdiffraktogramm (Abbildung 13 (c)) zu einphasigem ε -Fe₃N. Nach Temperaturbehandlung bei 673 K (Abbildung 13 (d)) erfolgte eine Zersetzung des ε -Nitrids und eine Mischung aus ε -Fe₃N, γ' -Fe₄N und α -Fe konnte nachgewiesen werden. Die Temperaturbehandlung bei 773 bzw. 873 K führte ausschließlich zu α -Fe (Abbildung 13 (e) und (f)).

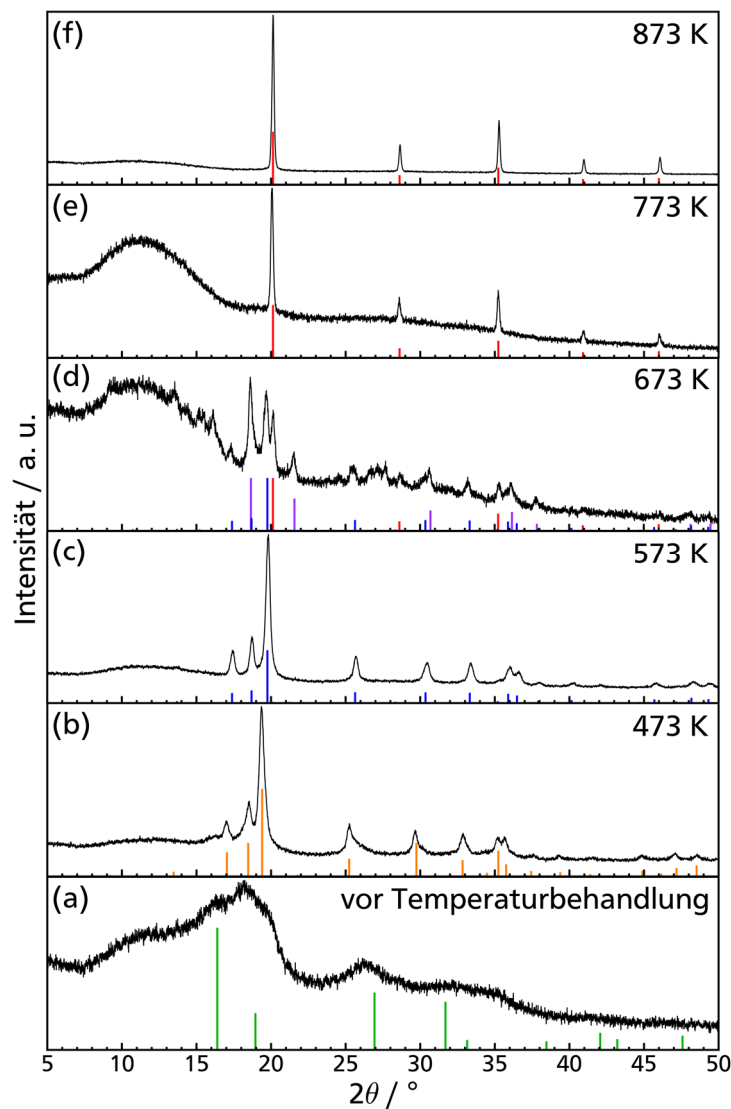


Abbildung 13: Röntgenpulverdiffraktogramme der Eisennitrid-Nanopartikel (a) vor der Temperaturbehandlung und nach Temperaturbehandlung bei (b) 473 K, (c), 573 K, (d), 673 K, (e) 773 K und (f) 873 K verglichen mit den Literaturdaten von γ' -FeN (grün, #41258),^[201] ε -Fe₂N (orange, #24651),^[202] ε -Fe₃N (blau, #79984)^[181], α -Fe (rot, #191830)^[203] und γ' -Fe₄N (violett, #79980).^[181]

Die Rietveld-Anpassung des in Abbildung 13 (c) gezeigten Röntgenpulverdiffraktogramms der ε -Fe₃N-Partikel nach Temperaturbehandlung bei 573 K mit dem Strukturmodell von ε -Fe₃N^[181] bestätigte die Annahme, dass kleine Kristallite vorlagen (Tabelle 1). Die Größe kohärent beugender kristalliner Bereiche betrug der Halbwertsbreite der Reflexe zufolge 15,8(1) nm (Scherrer-Gleichung). Die Gitterparameter in der Raumgruppe $P6_322$ betrugen $a = 4,6803(2)$ Å und $c = 4,3591(3)$ Å. Das Ergebnis der Rietveld-Anpassung ist in Abbildung 14 und Tabelle 1 gezeigt.

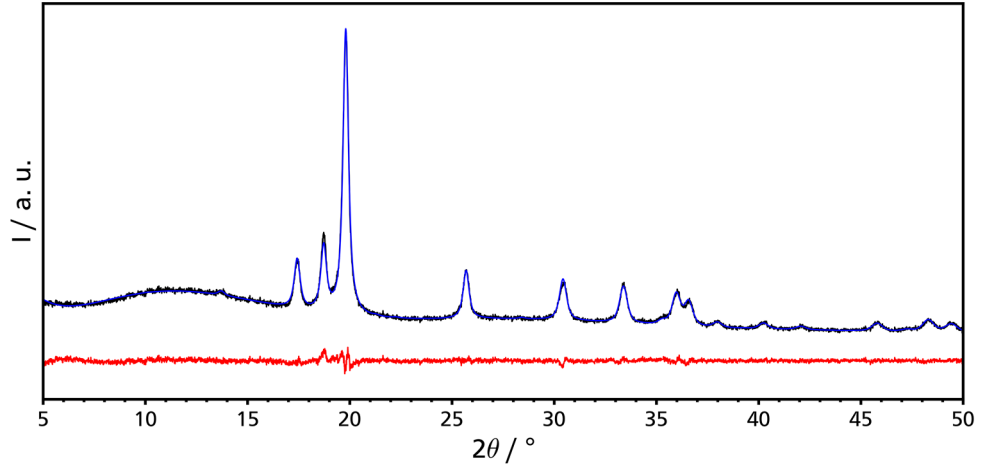


Abbildung 14: Rietveld-Anpassung des Röntgenpulverdiffraktogramms der ε -Fe₃N-Nanopartikel nach Temperaturbehandlung bei 573 K (schwarz: beobachtet, blau: berechnet, rot: Differenzkurve).

Tabelle 1: Ergebnisse der Rietveld-Anpassung des Röntgenpulverdiffraktogramms der ε -Fe₃N-Nanopartikel nach Temperaturbehandlung bei 573 K auf Basis des Strukturmodells von ε -Fe₃N ($P6_322$)^[181].

Phase	ε -Fe ₃ N
Raumgruppe	$P6_322$
Kristallitgröße (Lorentz) / nm	15,8(1)
a / Å	4,6803(2)
c / Å	4,3591(3)
V / Å³	82,695(7)
R_{exp}	2,49
R_{wp}	3,04
GOF	1,22

Nach Liapina et al.^[174] kann der Stickstoffgehalt anhand der Gitterparameter von ε -FeN_y abgeschätzt werden:

$$a(y) = 4,4652 + 0,6851y$$

$$c(y) = 4,2433 + 0,3903y$$

Die Gitterparameter sind hierbei in Å anzugeben. Es ist allerdings zu beachten, dass die Gitterparameter von Nanopartikeln aufgrund von Spannungen oder anderen Größeneffekten anisotrope Veränderungen aufweisen können. Wurde für die bei 573 K behandelte Probe der Gitterparameter a für die Berechnung verwendet, ergab sich eine Zusammensetzung von $\text{Fe}_{3,19}\text{N}$, wurde c verwendet, ergab sich $\text{Fe}_{3,37}\text{N}$.

Aufgrund der Asymmetrie der Reflexe nach der Temperaturbehandlung bei 473 K war die Bestimmung der Gitterparameter mittels Rietveld-Anpassung vermutlich fehlerbehaftet. Für $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ wurde für a ein Wert von 4,791(2) Å und für c ein Wert von 4,414(4) Å erhalten. Die sich hieraus ergebenden Zusammensetzungen sind $\text{Fe}_{2,10}\text{N}$ und $\text{Fe}_{2,29}\text{N}$, je nachdem ob a oder c für die Berechnung verwendet wird.

3.1.5. Charakterisierung mittels Transmissionselektronenmikroskopie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie

Das erhaltene Produkt wurde nach dem Waschen mit Methanol, aber vor der Temperaturbehandlung, mittels Transmissionselektronenmikroskopie untersucht (Abbildung 16). Die Partikel waren zu Beginn der Untersuchung größtenteils amorph. Durch Bestrahlung mit Elektronen im TEM erfolgte ein Energieeintrag in die Probe, welcher zur Kristallisation von $\gamma'\text{-FeN}$ führte (Abbildung 15). Dies wurde durch Elektronenbeugung bestätigt. Das über energiedispersive Röntgenspektroskopie bestimmte Fe:N-Verhältnis war im Rahmen der Messungenauigkeit 1:1 und bestätigte somit das Vorliegen von $\gamma'\text{-FeN}$.

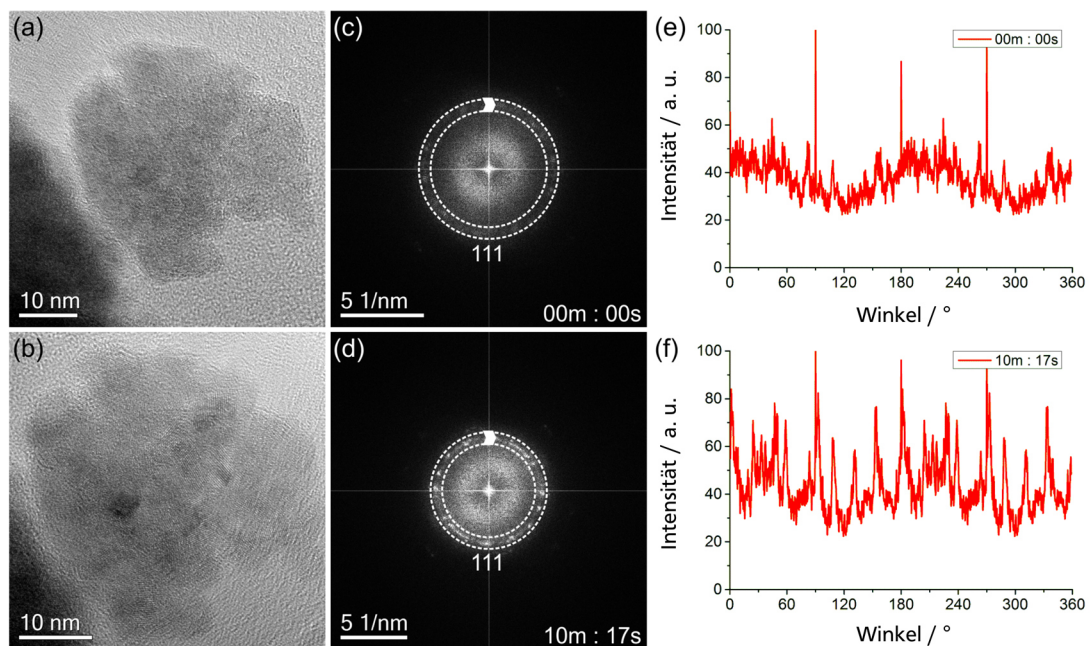


Abbildung 15: (a) und (b) Hochaufgelöste Phasenkontrastbilder eines dünnen Eisennitrid-Agglomerats. (c) und (d) Fast Fourier Transformation von (a) und (b). (e) und (f) Intensität des (111)-Reflexes von $\gamma'\text{-FeN}$ in der Raumgruppe $F43m$ in Abhängigkeit des Winkels, entnommen aus dem von den weißen Kreisen umschlossenen Bereich in (c) und (d). Der Nullpunkt ist durch die weiße Markierung gezeigt.

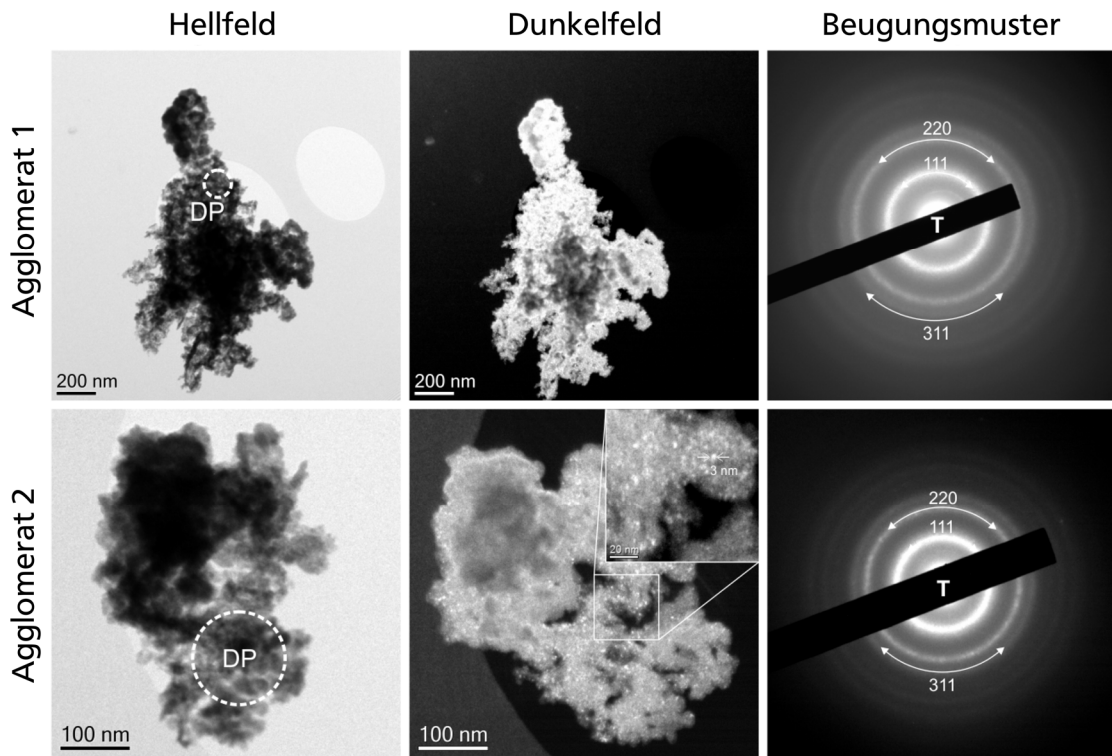


Abbildung 16: Hellfeld- und Dunkelfeld-Aufnahmen sowie Beugungsmuster von zwei Eisenitrid-Agglomeraten vor der Temperaturbehandlung. Die Indizierung beruht auf der Struktur von γ' -FeN ($F43m$)^[201].

Wie bereits im Röntgenpulverdiffraktogramm (Abbildung 13 (b)) zu sehen, war die Kristallstruktur in den ε -Fe₂N-Nanopartikeln nach Temperaturbehandlung bei 473 K nicht vollständig geordnet. Obwohl die Ergebnisse der Elektronenbeugungsuntersuchung eine Zuordnung zu ε -Fe₂N zuließen (Abbildung 17), konnte bei hochau aufgelösten TEM-Aufnahmen erkannt werden, dass manche Partikel amorph oder teilamorph und andere vollständig kristallin waren. Einige Partikel enthielten auch Bereiche verschiedener kristallographischer Ausrichtungen. Der amorphe Anteil variierte stark. Die energiedispersiven Röntgenspektren bestätigten im Rahmen der Messungenauigkeit das Fe:N-Verhältnis von 2:1. Die Partikelgröße betrug $15,1 \pm 8,0$ nm.

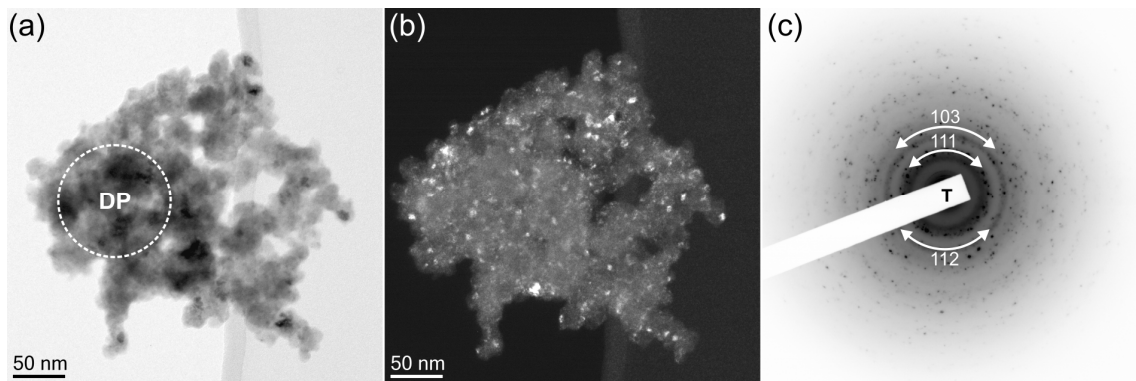


Abbildung 17: TEM-Aufnahmen eines ε -Fe₂N Agglomerats nach Temperaturbehandlung bei 473 K. (a) Hellfeldaufnahme mit Markierung des Bereichs für die Elektronenbeugung. (b) HAADF-Aufnahme. (c) Elektronenbeugungsaufnahme indiziert basierend auf der Struktur von ε -Fe₂N ($P312$)^[202].

Nach Temperaturbehandlung bei 773 K konnten im Transmissionselektronenmikroskop im Vergleich zur bei 573 K behandelten Probe größere Partikel beobachtet werden. Diese waren weniger agglomeriert (Abbildung 19 (a), (b) und (d)). In Abbildung 19 (c) ist die Elektronenbeugungsaufnahme gezeigt, welche das Vorliegen von α -Fe bestätigte. Die Partikelgrößenverteilung war sehr breit (Abbildung 20 (b)) und die durchschnittliche Partikelgröße betrug $44,1 \pm 40,5$ nm. Bei der Untersuchung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie konnte nur Eisen detektiert werden.

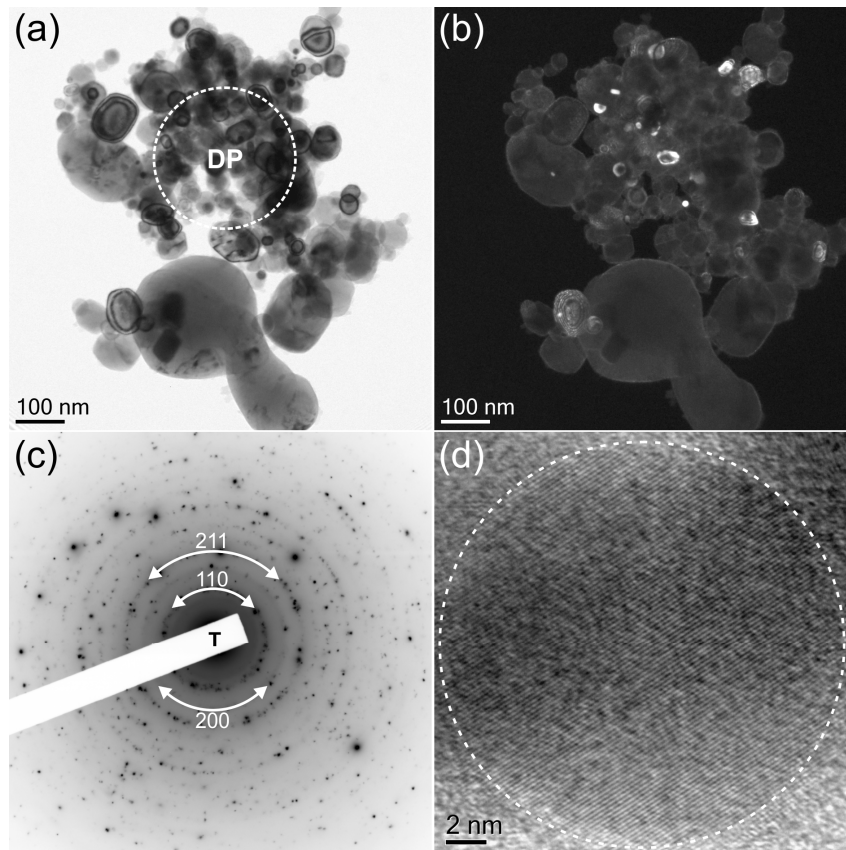


Abbildung 19: Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung eines Agglomerats der Fe-Nanopartikel nach Temperaturbehandlung bei 773 K. (a) Hellfeldaufnahme mit Markierung des Bereichs für die Elektronenbeugung. (b) HAADF-Aufnahme. (c) Elektronenbeugung indiziert basierend auf der Struktur kubisch-innenzentrierten Eisens ($Im-3m$)^[203]. (d) Sphärischer Partikel mit Markierung der Partikelgrenzen.

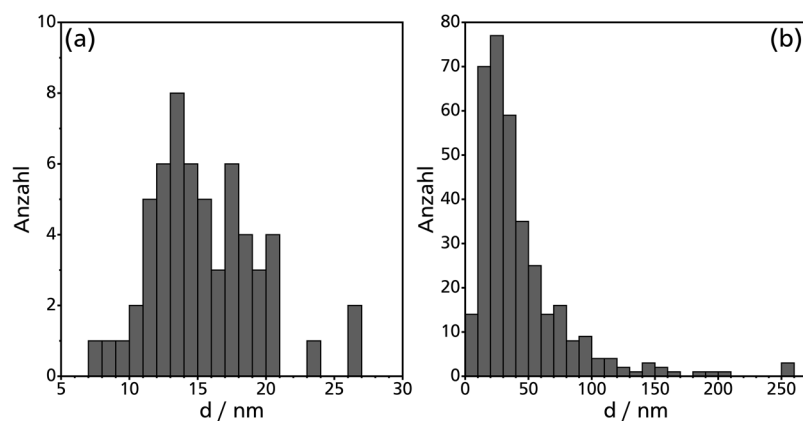


Abbildung 20: Partikelgrößenverteilung nach Auswertung von TEM-Aufnahmen von ϵ -Fe₃N- bzw. Fe-Nanopartikeln nach Temperaturbehandlung bei (a) 573 K und (b) 773 K.

Auffällig war außerdem die Bildung einiger janusartiger Zwillings-Kristalle nach Temperaturbehandlung bei 773 K. Dies ist in Abbildung 21 am Beispiel eines Partikels gezeigt. Diese Partikel entstanden vermutlich durch das Zusammenwachsen von Partikeln unterschiedlicher kristallographischer Ausrichtung.

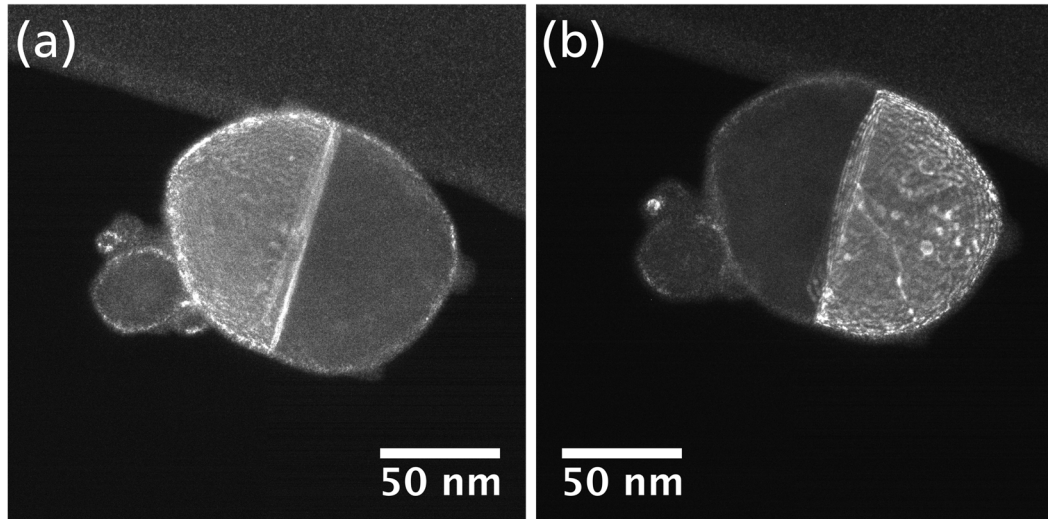


Abbildung 21: HAADF-Aufnahmen eines janusartigen Fe-Nanopartikels nach Temperaturbehandlung bei 773 K.

3.1.6. Magnetische Charakterisierung

Die magnetischen Eigenschaften der ϵ -Fe₃N-Nanopartikel wurden zwischen 2 und 625 K mit einem Magnetometer mit vibrierender Probe gemessen. Die Probe wurde für die Raumtemperatur- und Tieftemperatur-Messungen in eine Polypropylen-Kapsel gefüllt, die mit Schliff fett am Kapselrand verschlossen wurde, um jeglichen Luftkontakt zu vermeiden. Für die Messungen zwischen 300 und 625 K wurde die Probe in eine Silberröhre gefüllt, welche auf beiden Seiten durch Zusammendrücken luftdicht geschlossen wurde. Die Masse der Probe in den Silberbehältern konnte nicht bestimmt werden. Durch Messung der Magnetisierung der Hochtemperaturprobe bei Raumtemperatur und Kalibrierung mit den vorherigen Messungen konnte die Masse jedoch berechnet werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die magnetischen Eigenschaften von ϵ -Fe₃N-Nanopartikeln bei hohen Temperaturen charakterisiert. Abbildung 22 (a) zeigt die Messung der Magnetisierung in Abhängigkeit der Temperatur mittels *Field Cooled*- und *Zero Field-Cooled*-Methode. Die Blockierungstemperatur der ϵ -Fe₃N-Nanopartikel betrug 410 K und die Curie-Temperatur 500 K. Im Bereich von 410 bis 500 K ist superparamagnetisches Verhalten zu beobachten.

Abbildung 22 (b) zeigt die Messung der Magnetisierung in Abhängigkeit des externen Magnetfelds bei verschiedenen Temperaturen. Hochtemperatur-Messungen wurden bislang bei Eisennitrid-Nanopartikeln aufgrund der Luftempfindlichkeit nie durchgeführt. Die

Nanopartikel zeigten weiches ferromagnetisches Verhalten mit einer Sättigungsmagnetisierung von 144 emu/g ($1,5 \mu_B/\text{Fe}$) bei 2 K. Bei tiefen Temperaturen war die Sättigungsmagnetisierung erwartungsgemäß am größten. Oberhalb von 625 K konnten keine Messungen durchgeführt werden, da sich die Substanz zersetzte.

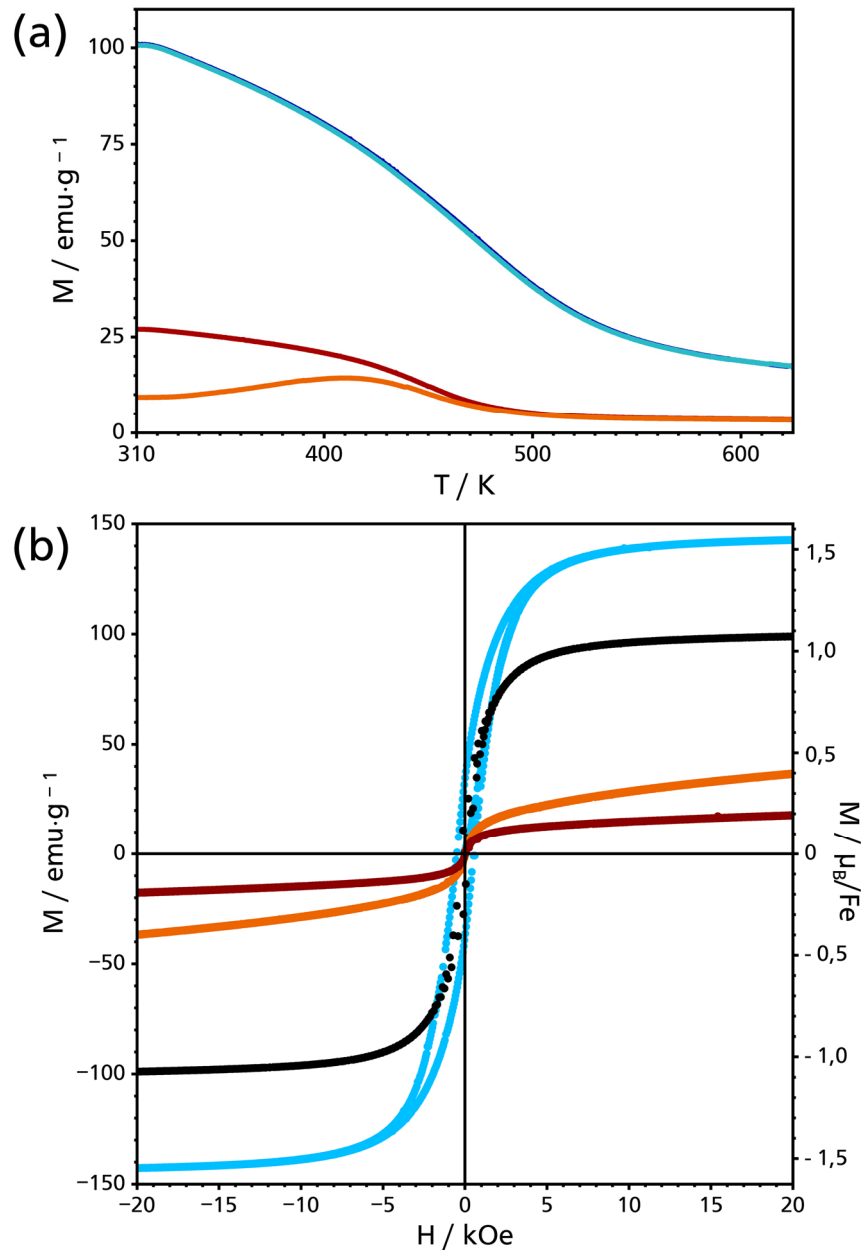


Abbildung 22: (a) Magnetisierung der $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ -Nanopartikel in Abhängigkeit von der Temperatur. Gemessen mit der *Field Cooled*-Methode bei 20 kOe (dunkelblau) und 0,2 kOe (rot) und der *Zero Field-Cooled*-Methode bei 20 kOe (hellblau) und 0,2 kOe (orange). (b) Magnetisierung in Abhängigkeit des Magnetfelds für $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ -Nanopartikel gemessen bei 2 K (hellblau), 300 K (schwarz), 500 K (orange) und 625 K (rot).

Der Vergleich der Magnetisierung in Abhängigkeit des Magnetfelds der $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ - und $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ -Nanopartikel ist in Abbildung 23 gezeigt. Bei 300 K wurde für die $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ -Nanopartikel eine Sättigungsmagnetisierung von 16 emu/g ($0,37 \mu_B/\text{Fe}$) und für die $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ -Nanopartikel 106 emu/g ($1,1 \mu_B/\text{Fe}$) erreicht.

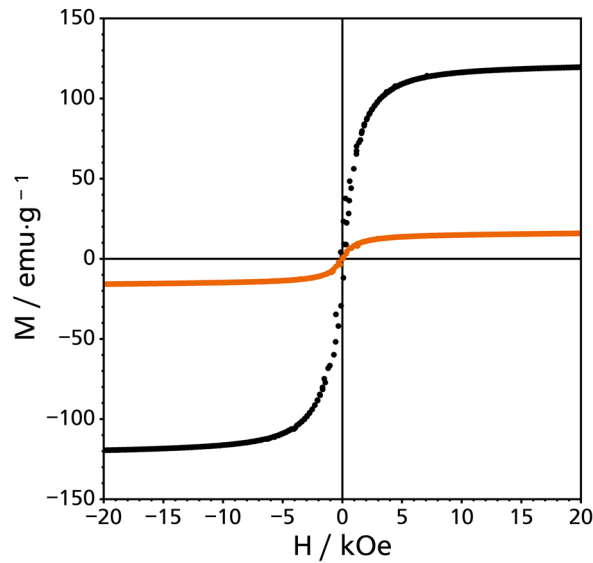


Abbildung 23: Magnetisierung der $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ - (schwarz) und $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ -Nanopartikel (orange) in Abhängigkeit vom Magnetfeld, gemessen bei 300 K.

3.1.7. Charakterisierung von Eisennitrid-Eisenoxid-Core-Shell-Nanopartikeln mittels Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Eisennitrid-Nanopartikel wurden vor und nach der partiellen Oxidation mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht (Abbildung 24). Sowohl davor als auch danach waren nur die Reflexe von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ zu beobachten. Weiterhin war zu erkennen, dass der amorphe Anteil, welcher vor der Oxidation vorhanden war, etwas abnahm.

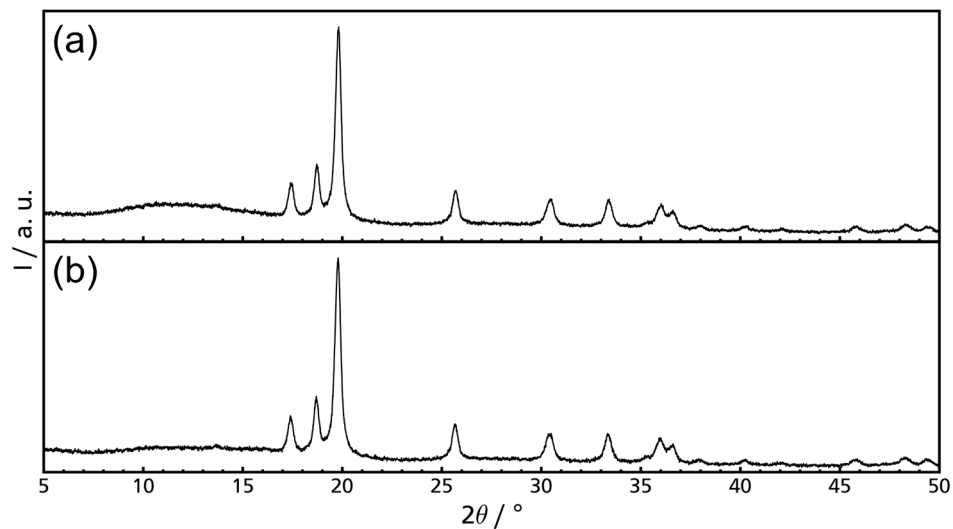


Abbildung 24: Röntgenpulverdiffraktogramme der $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ -Nanopartikel (a) vor und (b) nach partieller Oxidation.

3.1.8. Charakterisierung von Eisennitrid-Eisenoxid-Core-Shell-Nanopartikeln mittels Transmissionselektronenmikroskopie und Elektronenenergieverlust-spektroskopie

Die Eisennitrid-Nanopartikel wurden nach partieller Oxidation mittels Transmissionselektronenmikroskopie und Elektronenenergieverlustspektroskopie untersucht, um eine mögliche Core-Shell-Struktur erkennen zu können.

Die Energieauflösung bestimmt an der Halbwertsbreite des *Zero-loss*-Signals betrug ca. 0,8 eV. Eine 50 μm Kondensorlinse, welche einem Konvergenzwinkel α von 42,2 mrad entspricht, wurde verwendet. Die Kameralänge betrug 6 cm und die Spektrometer-Eintrittsöffnung 3 mm (Aufnahmewinkel $\beta = 7$ mrad). Die HAADF-Detektor-Winkel betrugen 90-370 mrad. EEL-Spektren wurden mit einer Dispersion von 0,3 eV/Kanal und einer Spektrometer-Eintrittsöffnung von 3 mm aufgenommen, wodurch die N-K-, O-K- und Fe-L_{2,3}-Ionisationskanten gleichzeitig aufgenommen werden konnten. Um den Hintergrund zu entfernen, wurde eine Potenzgesetzfunktion und das Hartree-Slater-Modell verwendet. Die Integrationsbreiten für die quantitative Auswertung sind in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2: Integrationsbreiten der Ionisationskanten für die quantitative Auswertung der EELS-Messungen.

Ionisationskante	Integrationsbreite / eV
N-K	401,0 – 426,2
O-K	532,0 – 572,0
Fe-L _{2,3}	708,0 – 748,0

Die Einstellungen für die orts aufgelösten STEM-EELS-Aufnahmen sind in Tabelle 3 gezeigt. Die EELS-Daten wurden mittels 10-Komponenten-Hauptkomponentenanalyse^[204] gefiltert, um den Beitrag des Rauschens auf das EELS-Signal zu reduzieren.^[205]

Tabelle 3: Messparameter der orts aufgelösten STEM-EELS-Aufnahmen.

Aufnahmebereich / nm	15 x 17
Auflösung / Pixel	12 x 14
Aufnahmezeit pro Pixel / s	5
Energiedispersion / eV	0,3

Die hochauflösenden STEM-Hellfeld- (Abbildung 25 (a)) und STEM-HAADF-Aufnahmen (Abbildung 25 (b)) zeigen das Vorliegen einer Core-Shell-Struktur. Der Kern dieser Partikel war kristallin, während die Hülle etwa 2-3 nm dick war und größtenteils amorph erschien. In den STEM-EELS-Aufnahmen (Abbildung 25 (c) – (d)) war ersichtlich, dass die Hülle aus einer eisen- und sauerstoffhaltigen Phase bestand, während im Kern Stickstoff, Eisen und Sauerstoff zu finden waren. Dies ist in Abbildung 25 (g) verdeutlicht, welche eine Messung aus dem Kern und eine Messung aus der Hülle zeigt. Um zu bestimmen, welches Eisenoxid sich

gebildet hatte, wurde die Feinkantenstruktur analysiert. Der Vergleich der O-K und Fe-L_{2,3}-Ionisationskanten der Hülle Abbildung 25 (h) mit einem Referenzspektrum von Fe₂O₃ zeigte keine gute Übereinstimmung. In der Literatur^[206-207] können weitere Referenzspektren für die Eisenoxide gefunden werden. Die beste Übereinstimmung ergab sich mit dem Spektrum von FeO. Durch quantitative Analyse der EEL-Spektren wurde ein O:Fe-Verhältnis von 50,40:49,60 At.-% erhalten, was die Vermutung, dass FeO in der Hülle vorliegt, unterstützt.

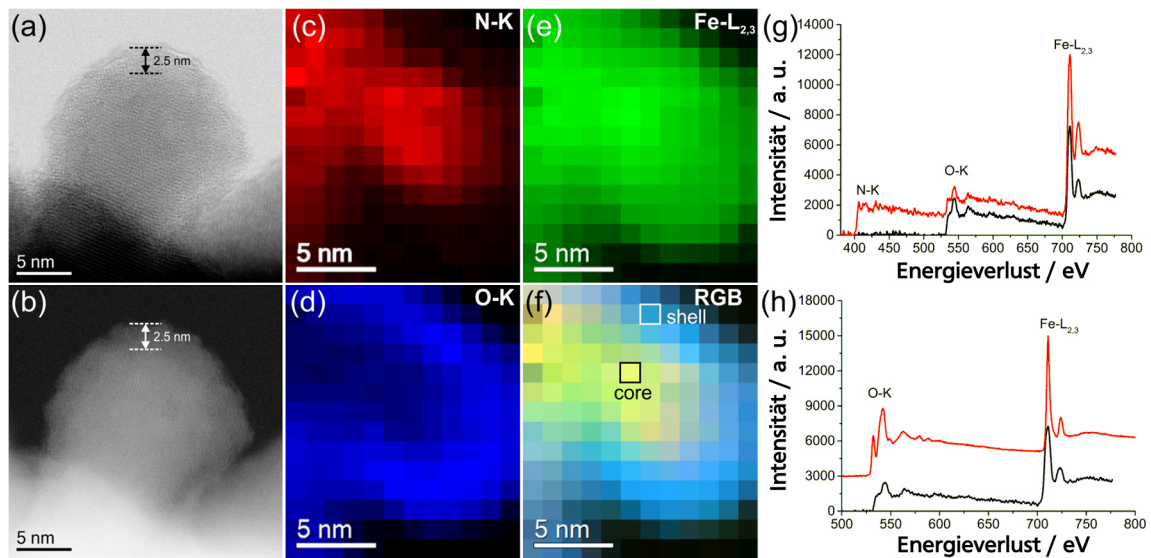


Abbildung 25: (a) Hellfeld-STEM-Aufnahme und (b) STEM-HAADF-Aufnahme eines ϵ -Fe₃N/FeO-Core-Shell-Nanopartikels. STEM-EELS-Elementverteilung eines anderen Nanopartikels, über Darstellung der (c) N-K-, (d) O-K- und (e) Fe-L_{2,3}-Ionisationskanten gezeigt als Falschfarbenbild. (f) RGB-Darstellung der STEM-EELS-Messung (rot: N-K, grün: Fe-L_{2,3}, blau: O-K) (g) Vergleich eines EEL-Spektrums aus einer repräsentativen Kern-Region (rot) mit einem EEL-Spektrum einer Schalen-Region (schwarz). Die Regionen, welche für die Messung genutzt wurden, sind in der RGB-Darstellung markiert. (h) Vergleich des ELNES der Partikelschale (schwarz) mit den Literaturdaten von Fe₂O₃ (rot).^[208]

3.1.9. Magnetische Charakterisierung der Eisennitrid-Eisenoxid-Core-Shell-Nanopartikel

Um zu sehen, ob der *Exchange-Bias*-Effekt bei den partiell oxidierten ϵ -Fe₃N-Nanopartikeln zu beobachten war, wurde die Magnetisierung in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld vor und nach partieller Oxidation nach Abkühlen mit und ohne äußeres Magnetfeld gemessen.

Bei den reinen und den partiell oxidierten ϵ -Fe₃N-Nanopartikeln wurden asymmetrische Hysteresekurven nach *Field Cooling*-Experimenten beobachtet. Das Austauschfeld betrug bei den reinen ϵ -Fe₃N-Nanopartikeln 220 Oe und bei den partiell oxidierten 300 Oe. Außerdem sank die Sättigungsmagnetisierung bei 2 K nach partieller Oxidation von 144 emu/g auf 112 emu/g.

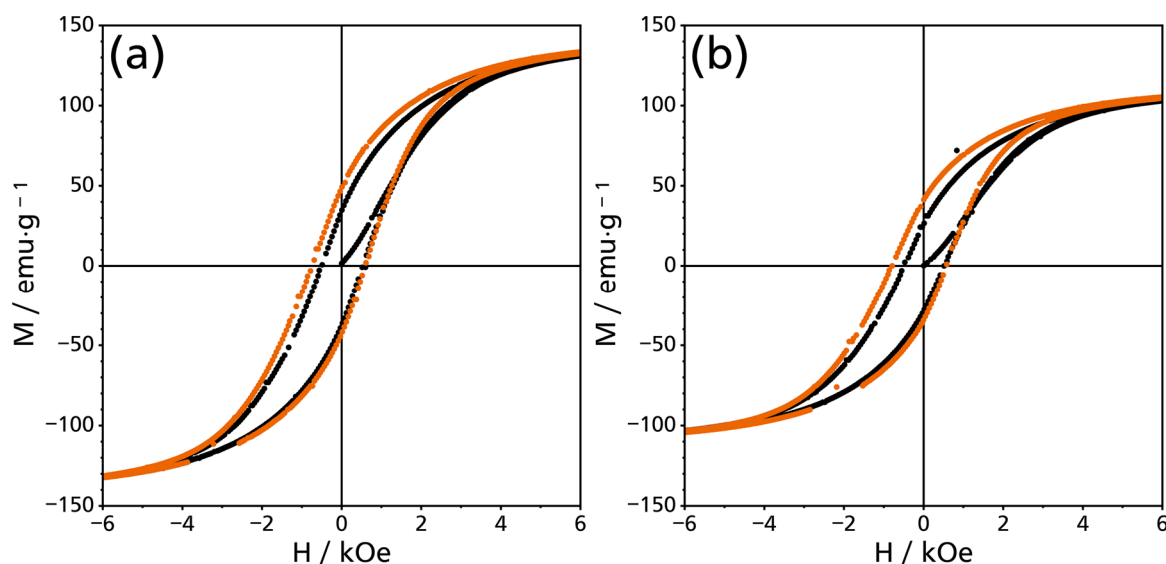


Abbildung 26: Magnetisierung in Abhängigkeit vom Magnetfeld (a) vor partieller Oxidation der ε -Fe₃N-Nanopartikel und (b) nach partieller Oxidation der Fe₃N-Nanopartikel, gemessen mit der *Field Cooled*-Methode (20 kOe, orange) und der *Zero Field Cooled*-Methode (schwarz).

3.1.10. Ergebnisse

In dieser Arbeit konnten phasenreine α -Fe-, ε -Fe₂N- und ε -Fe₃N-Nanopartikel erhalten werden. In der Literatur werden häufig, aufgrund der hohen Reaktivität dieser Nanopartikel und aufgrund der verwendeten Vorstufen oder Lösungsmittel, mit Sauerstoff oder Kohlenstoff verunreinigte Produkte erhalten, welche deutlich schlechtere magnetische Eigenschaften als das Volumenmaterial zeigen.^[192] Durch Charakterisierung der Produkte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie nach verschiedenen Temperaturbehandlungen konnte gezeigt werden, dass die Temperatur einen entscheidenden Einfluss auf die Produktzusammensetzung hatte.

Das aus der Synthese erhaltene Rohprodukt konnte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie nicht eindeutig eingeordnet werden, da es größtenteils amorph war. Durch Untersuchung im Transmissionselektronenmikroskop und Bestrahlung mit dem hochenergetischen Elektronenstrahl konnte es zur Kristallisation gebracht werden, sodass durch Elektronenbeugung die Phase γ' -FeN identifiziert werden konnte. Die Analyse mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie zeigte ein Fe:N-Verhältnis von 1:1.

Nach Temperaturbehandlung bei 473 K wurde phasenreines ε -Fe₂N erhalten, welches laut transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen Partikelgrößen von $15,1 \pm 8,0$ nm aufwies. Die Untersuchung mittels TEM zeigte außerdem, dass einige Partikel kristallin, andere aber amorph oder teilamorph waren. Die im Röntgenpulverdiffraktogramm beobachteten Reflexe waren asymmetrisch, was auf Fehlordnung oder Spannung im Kristallgitter schließen ließ. In der Literatur wurde dies von Leineweber et al.^[174, 200] beschrieben und durch die Fehlordnung der Stickstoffatome und die Inhomogenität der Phase

begründet. Die Untersuchung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie zeigte ein Fe:N-Verhältnis von 2:1. Durch Berechnung des Fe:N-Verhältnisses anhand der Gitterparameter nach Liapina et al.^[174] konnte festgestellt werden, dass die Zusammensetzung der Partikel nah an der Phasengrenze von ε -Fe₂N lag.

Durch Temperaturbehandlung bei 573 K wurde dem Produkt mehr Stickstoff entzogen, was zur Bildung von phasenreinem ε -Fe₃N (Raumgruppe *P*6₃22) führte. Die Kristallitgröße laut Röntgenpulverdiffraktometrie betrug 15,8(1) nm und laut Transmissionselektronenmikroskopie $15,4 \pm 4,1$ nm. Im Vergleich zu den ε -Fe₂N-Nanopartikeln konnte somit festgestellt werden, dass die erhöhte Temperatur bei der Temperaturbehandlung keinen Effekt auf die Partikelgröße hatte. Den Gitterparametern zufolge hatte das Produkt nahezu die ideale Zusammensetzung von ε -Fe₃N.^[174] Aufgrund von Größeneffekten oder Spannungen kommt es bei Nanopartikeln allerdings häufig zu anisotropen Änderungen der Gitterparameter. Mittels Transmissionselektronenmikroskop konnte festgestellt werden, dass die Partikel kristallin und stark agglomeriert waren.

Bei 2 K wurde für die ε -Fe₃N-Nanopartikel eine Sättigungsmagnetisierung von 144 emu/g erreicht, was einem magnetischen Moment von $1,5 \mu_B/\text{Fe}$ entspricht. Die Partikel zeigten weiches ferromagnetisches Verhalten. In dieser Arbeit konnten Hochtemperatur-Messungen durch Verwendung von Silber-Röhren realisiert werden. Sie ließen die erstmalige Bestimmung der Blockierungs- und Curie-Temperatur zu. Im Vergleich zur Curie-Temperatur des Volumenmaterials (575 K^[169]) war die Curie-Temperatur der ε -Fe₃N-Nanopartikel aufgrund der kleinen Partikelgröße auf 500 K erniedrigt. Die ermittelte Blockierungstemperatur betrug 410 K. Weiterhin konnte bei Hochtemperaturmessungen beobachtet werden, dass das magnetische Moment anstieg, wenn die Partikel längere Zeit bei 625 K gehalten wurden, was auf den thermischen Zerfall des Eisennitrids hindeutete. Oberhalb von 625 K wurden deshalb keine magnetischen Messungen durchgeführt.

Die Sättigungsmagnetisierung der ε -Fe₂N-Nanopartikel bei 300 K (16 emu/g) war somit deutlich niedriger als die der ε -Fe₃N-Nanopartikel (106 emu/g). Das magnetische Moment der ε -Fe₂N-Nanopartikel bei 300 K war mit $0,37 \mu_B/\text{Fe}$ deutlich niedriger als das der ε -Fe₃N-Nanopartikel ($1,1 \mu_B/\text{Fe}$ bei 300 K).

Die Temperaturbehandlung bei 673 K führte zur Zersetzung der Eisennitride. Neben γ -Fe₄N, ε -Fe₃N und einem großen amorphen Anteil konnte auch α -Fe im Röntgenpulverdiffraktogramm beobachtet werden. Nach Temperaturbehandlungen bei 773 K und 873 K enthielten die Proben jeweils phasenreines α -Fe als Produkt. Nach Temperaturbehandlung bei 773 K war allerdings ein großer amorpher Anteil im

Röntgenpulverdiffraktogramm zu erkennen. Im Transmissionselektronenmikroskop konnten nur kristalline Partikel beobachtet werden. Weiterhin konnten die Gitterparameter nicht gut mittels Rietveld-Methode angepasst werden. Die Reflexe waren zu kleineren Winkeln verschoben. Aufgrund der Verschiebung der Reflexe wurde vermutet, dass noch kleine Mengen Stickstoff im Eisen enthalten waren, welche eine Änderung der Gitterparameter bewirkten. Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie konnte allerdings kein Stickstoff nachgewiesen werden. Es könnte sich außerdem um einen Größeneffekt handeln. Die Abweichungen wurden nach Temperaturbehandlung bei 873 K geringer.

Möglicherweise könnte durch die Verwendung eines Eisensalzes mit einer besseren Löslichkeit als Eisen(II)-bromid (9,2 mg/100 ml NH_3 ^[209] bei -70 °C) die Verteilung der Partikelgröße positiv beeinflusst werden (z.B. Eisen(II)-iodid, ca. 1,4 g/100 ml NH_3 bei -75 °C oder FeBr_3 , ca. 100 mg/100 ml NH_3).^[209] Bei den in dieser Arbeit verwendeten Ammoniakmengen von maximal 100 ml könnten bei vollständiger Lösung des Salzes allerdings trotzdem nur geringe Produktmengen erhalten werden. Die geringe Löslichkeit des FeBr_2 reichte aus, da gelöste Metallionen mit gelöstem Natrium reagierten und ein Feststoff ausfiel, also dem Gleichgewicht entzogen wurden, wodurch weiteres Eisen(II)-bromid in Lösung ging. Diese Reaktion lief sehr schnell ab, was durch die sofortige Schwarzfärbung der Suspension bei Zugabe von Natrium beobachtet werden konnte. Weiterhin wird beschrieben, dass ein Großteil des Bromids als Ammoniakat (6, 2, 1) in Form eines Bodensatzes vorliegt.^[107] Die Bildung der Ammoniakate konnte anhand von Farbveränderungen und einer Volumenexpansion des Feststoffs beobachtet werden.

Durch weitere Variation der Temperatur und Dauer der Temperaturbehandlungen oder durch Temperaturbehandlung im Argonstrom statt im Vakuum könnten vermutlich weitere Eisennitride erhalten werden. Insbesondere die Synthese von $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ oder sogar $\alpha\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ wäre interessant, um die magnetischen Eigenschaften untersuchen zu können.

Um einen möglichen *Exchange Bias*-Effekt beobachten zu können, wurden die $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ -Nanopartikel langsam mit einem Stickstoff-Luft- oder Argon-Luft-Gemisch in Kontakt gebracht. Die partielle Oxidation konnte im Röntgenpulverdiffraktogramm nicht beobachtet werden. Selbst nach anschließender einmonatiger Lagerung an Luft konnten keine Reflexe von Eisenoxiden oder eine Veränderung des Reflexmusters von $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ erfasst werden. Im Transmissionselektronenmikroskop war die 2-3 nm dicke Oxid-Schicht allerdings deutlich sichtbar. Durch quantitative Untersuchung mittels STEM-EELS und ELNES konnte festgestellt werden, dass es sich bei der Schicht vermutlich um FeO handelte. Der Kern bestand weiterhin aus kristallinem $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$. Es wäre interessant, den Oxidationsprozess im

Transmissionselektronenmikroskop mit einem geeigneten Halter, welcher einen Gasstrom zulässt, zu beobachten.

Durch Analyse der magnetischen Eigenschaften der ε -Fe₃N-Partikel nach partieller Oxidation konnte beobachtet werden, dass die Magnetisierung in Abhängigkeit des äußeren Magnetfelds sank. Weiterhin zeigte sich, dass sowohl bei den reinen als auch bei den partiell oxidierten ε -Fe₃N-Nanopartikeln eine Verschiebung und Verbreiterung der Hysteresekurve stattfand. Somit konnte festgestellt werden, dass dieser Effekt nicht ausschließlich durch den *Exchange Bias*-Effekt verursacht wurde. Bei den reinen ε -Fe₃N-Nanopartikeln wurde die Verschiebung und Verbreiterung wahrscheinlich durch Fehlordnung der Spins an der Partikeloberfläche verursacht, welcher aufgrund der großen Oberfläche der Partikel einen starken Einfluss hatte. Es ist zu vermuten, dass bei kleineren Partikeln ein noch stärkerer Effekt zu beobachten wäre. Dieses Spin-Glas-ähnliche Verhalten wurde bereits bei Eisennitrid-Nanopartikeln^[192, 210] und anderen einphasigen Systemen^[63, 211-212] beobachtet. Bei den partiell oxidierten ε -Fe₃N-Nanopartikeln traten verschiedene Austauschwechselwirkungen auf, welche in Kombination einen beobachteten *Exchange Bias*-ähnlichen Effekt verursachen können. Da die Hülle des Core-Shell-Systems allen Anzeichen nach aus antiferromagnetischem FeO bestand, trug vermutlich auch ein *Exchange Bias*-Effekt dazu bei. Dies wurde bereits für ein ε -Fe₃N/Fe₃O₄-Core-Shell-System beschrieben.^[210] Das Austauschfeld bei den partiell oxidierten ε -Fe₃N-Nanopartikeln war mit 300 Oe ca. 1,4 mal größer als bei den reinen ε -Fe₃N-Nanopartikeln (220 Oe).

Die Dicke, Kristallinität und Zusammensetzung der Oxid-Schicht könnte durch unterschiedliche Argon-Luft-Gemische und eine anschließende Temperaturbehandlung variiert werden. Möglicherweise könnten hierdurch weitere interessante Erkenntnisse über die magnetischen Eigenschaften solcher Core-Shell-Systeme und die Austauschwechselwirkungen gewonnen werden.

3.2. Mangannitrid-Nanopartikel

3.2.1. Stand der Literatur

Die meisten Mangannitride kristallisieren mit Strukturen, welche aus einer dichtest-gepackten Anordnung der Manganatome bestehen, in denen die Stickstoffatome Oktaederlücken besetzen. In der Literatur sind viele verschiedene binäre Verbindungen im System Mn-N bekannt. Hierzu zählen, mit absteigendem Stickstoffgehalt, θ -MnN, η -Mn₃N₂, ζ -Mn₂N, Mn₂N_{0,86} und ε -Mn₄N, welche jeweils in einem bestimmten Homogenitätsbereich einen variablen Stickstoffgehalt haben.^[213-214]

Da das Mangan:Stickstoff-Verhältnis von θ -MnN bei ca. 6:5 liegt, wird diese Phase von manchen Autoren als θ -Mn₆N₅ oder θ -Mn₆N_{5+x} beschrieben.^[215-216] Die θ -Phase kristallisiert bei Raumtemperatur, wie auch die η -Phase, in flächenzentrierter Anordnung.^[215] Die Elementarzelle ist in Abbildung 27 (a) gezeigt. Bei θ -Mn₆N₅ handelt es sich aber nicht um eine geordnete Phase, sondern vielmehr um zufällig angeordnete Stickstoff-Leerstellen im MnN-Gitter. θ -MnN ist antiferromagnetisch und besitzt eine Néel-Temperatur von ca. 650 K.^[216-218]

η -Mn₃N₂ kristallisiert im tetragonalen Kristallsystem mit der Raumgruppe $F4/mmm$ bzw. $I4/mmm$. Die Struktur weist eine tetragonal-flächenzentrierten Anordnung der Manganatome auf, in der Stickstoffatome geordnet zwei Drittel der Oktaederlücken besetzen.^[219-220] Die Elementarzelle ist in Abbildung 27 (b) gezeigt. η -Mn₃N₂ ist antiferromagnetisch mit einer Néel-Temperatur von 925 K.^[216]

ζ -Mn₂N ist antiferromagnetisch und wird in der Literatur häufig als Mn₅N₂ beschrieben,^[221] es kristallisiert in der Raumgruppe $P6_3/mmc$.^[222] Die Stickstoffatome besetzen die Hälfte aller Oktaederlücken in einer hexagonal-dichtesten Packung von Manganatomen. Mn₂N_{0,86} ist eine Variante der ζ -Phase, bei der eine bestimmte Ordnung der Stickstoffatome in den Oktaederlücken der hexagonal-dichtesten Packung der Manganatome besteht.^[223] Die Manganatome sind hierbei trigonal-prismatisch von Stickstoffatomen umgeben. Die partiell besetzten Stickstoffpositionen bilden eine primitiv hexagonale Anordnung. Die trigonalen Prismen sind über Kanten und Ecken verbunden, sodass eine NiAs-ähnliche Anordnung entsteht (Raumgruppe $P6_322$). Die Elementarzelle ist in Abbildung 27 (c) gezeigt. Ebenso wurde eine strukturell dem ε -Fe₃N_{1+x} ähnelnde Mn₂N_{0,78}-Phase beschrieben.^[171] Mn₂N_{0,98} hat eine Néel-Temperatur von 301 K und kristallisiert in der Raumgruppe $Pbna$.^[224] Diese Modifikation wird im *anti- α* -PbO₂ Typ beschrieben. Sie unterscheidet sich von Mn₂N_{0,86} nur durch ihre Besetzung der Stickstoffpositionen. Die Manganatome sind dreifach von Stickstoff koordiniert. Stickstoff wird von Mangan oktaedrisch koordiniert. Diese Phase existiert jedoch vermutlich nur in einem sehr engen Homogenitätsbereich.

ε -Mn₄N kristallisiert, wie auch γ' -Fe₄N, im *anti*-Perowskit-Strukturtyp in der Raumgruppe $Pm-3m$. Die Manganatome bilden eine kubisch-flächenzentrierte Packung, in deren Elementarzelle die Oktaederlücke in der Mitte durch ein Stickstoffatom besetzt ist. Die NMn₆-Oktaeder sind allseits-eckenverknüpft. Die Elementarzelle ist in Abbildung 27 (d) gezeigt. Die Verbindung ist ferrimagnetisch mit einer Curie-Temperatur von 738 bis 748 K.^[225-228]

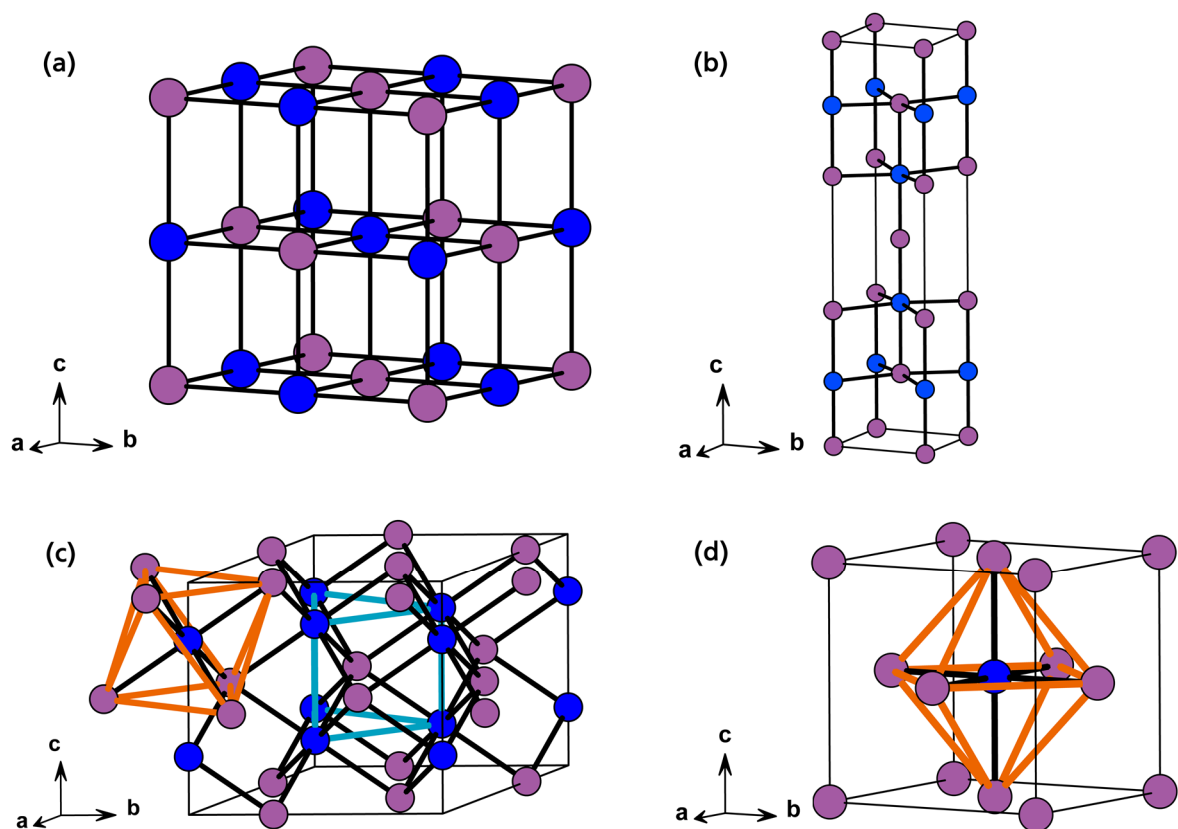


Abbildung 27: Elementarzellen von (a) θ -MnN (b) η -Mn₃N₂, (c) Mn₂N_{0.86} und (d) ϵ -Mn₄N (blau: N, violett: Mn, hellblau: trigonal-prismatische Koordination von Mn durch N, orange: oktaedrische Koordination von N durch Mn).

Für die Synthese von Mangannitriden gibt es verschiedene Verfahren, welche zu unterschiedlich zusammengesetzten Mangannitriden führen. Aus Manganocen, Mn(C₅H₅)₂, kann durch Ammonolyse bei 700 °C η -Mn₃N₂ hergestellt werden.^[31] Die Partikel bilden an Luft an der Oberfläche eine Oxidschicht aus und sind ein vielversprechender Katalysator für die Sauerstoffentwicklungsreaktion (engl.: *oxygen evolution reaction*, OER). Die Reaktion von Mangan(III)-oxid und Natriumamid in einem Stahlautoklaven bei 240 °C führt innerhalb von 36 h zu mikrostrukturiertem Mn₆N_{5+x}.^[229] Leineweber et al. gelang die Synthese von η -Mn₃N₂ aus elementarem Mangan und Natriumazid im Stahlautoklaven bei 750 °C und θ -Mn₆N_{5,26} durch Reaktion von Manganpulver im Ammoniak-Strom bei 600 °C.^[217]

Die Synthese von Mangannitrid-Nanopartikeln ist aufgrund der hohen Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Wasser nur wenig erforscht. Über Reaktion von Mangan(II)-chlorid und Lithiumamid in einem Lösungsmittel oder unter Stickstoffatmosphäre können η -Mn₃N₂-Nanopartikel erhalten werden.^[230-231] Die solvothermale Reaktion von Natriumazid mit Mangan(II)-chlorid führt zu tetragonalem MnN oder einer Mischung aus η -Mn₃N₂ und ϵ -Mn₄N - je nach Reaktionsbedingungen.^[232] Die Produkte sind nanostrukturiert. Aus Mangan-bis(trimethylsilyl)amid, Mn[N(Si(CH₃)₃)₂]₂, konnten in flüssigem Ammoniak durch Ammonolyse und anschließende Pyrolyse im Ammoniak-Gasstrom bei 150-900 °C von Drygaś et al. Mangannitrid-Nanopartikel erhalten werden. Allerdings werden in der genannten

Publikation keine TEM-Aufnahmen gezeigt und die Röntgenpulverdiffraktogramme zeigen meist neben η - Mn_3N_2 Spuren von MnO . Burgess und Smoker beschreiben die Reaktion von Mangan(II)-iodid in flüssigem Ammoniak.^[233] Als Produkt wird ein pyrophores, feinteiliges Pulver erhalten. Die in der Veröffentlichung vorgeschlagenen Zwischenprodukte sind $\text{Mn}(\text{NH}_2)_2$ oder $\text{Mn}(\text{NHNa})_2$.

Die Stabilität von Mangannitrid-Nanopartikeln gegenüber Luft und Wasser, wichtig für die Verwendung dieser Partikel in verschiedenen Anwendungen, kann durch schützende Hüllen erhöht werden. Ein Nanokomposit von $\text{MnN}_{0,43}$ mit einer Graphithülle kann durch Reaktion von Harnstoff mit Manganacetat-Tetrahydrat, basierend auf der Synthesevorschrift von Giordano et al.,^[234] in Methanol erhalten werden und wird als neues Material für zukünftige Batterien diskutiert.^[235] Durch die Reaktion von MnO_2 -Nanodrähten mit Harnstoff bei 800 °C in einer Ammoniakatmosphäre können $\text{MnO}@\text{Mn}_3\text{N}_2$ -Core-Shell-Komposite, welche ebenfalls durch eine Kohlenstoffschicht geschützt sind, erhalten werden.^[236] Elektrochemische Messungen zeigen bei diesen Partikeln eine gute Lithiumspeicherung und verbesserte Stabilität. Sie sind somit ein vielversprechendes Anoden-Material für Lithiumionenbatterien. Mittels Plasmamethoden können sphärische $\text{Mn}_6\text{N}_{2,58}$ aus Anilin und Mangandampf erhalten werden, welche auf TEM-Aufnahmen eine Hülle erkennen lassen.^[237] Ein Reflex im Röntgenpulverdiffraktogramm, welcher auf Kohlenstoff hindeutet, lässt eine Kohlenstoffhülle vermuten.

3.2.2. Synthese von Mangannitrid-Nanopartikeln in flüssigem Ammoniak

Mangannitrid-Nanopartikel wurden durch Reaktion von Mangan(II)-bromid mit Natrium in flüssigem Ammoniak hergestellt. Hierfür wurden 3,832 g (17,8 mmol, 1 Äq.) Mangan(II)-bromid (Sigma-Aldrich, 98 %) vorgelegt und ca. 80 ml Ammoniak (Linde, 5.0) bei -78 °C dazu kondensiert. Beim Kondensieren färbte sich der blassrosa Feststoff weiß. Die Farbveränderung wurde vermutlich durch die Bildung verschiedener Ammoniakate (zehn, sechs, zwei oder ein Molekül NH_3 pro Formeleinheit)^[108-109] verursacht. Im Argon-Gegenstrom wurden 0,885 g (38,5 mmol, 2,2 Äq.) Natrium (Riedel-De-Haën, 99,5 %) zugegeben. Die Suspension färbte sich sofort schwarz. Die Mischung wurde 1 h bei -78 °C gehalten und alle 20 Minuten je eine Minute aus dem Kältebad genommen, um sie zu rühren. Um Ammoniak zu verdampfen, wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt. Der schwarzgraue Feststoff wurde 8 h im dynamischen Vakuum getrocknet. Bei einer Umsetzung konnten etwa 1 g des Produkts erhalten werden. Der Feststoff wurde aufgeteilt und in Quarzglashalbkugeln im Vakuum temperaturbehandelt. Die Temperatur wurde zunächst innerhalb von 30 min auf 343 K und dann innerhalb von 2,5 h auf 423 K erhöht und eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde innerhalb von 1,5 h auf die

Endtemperatur erhitzt und eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Es war wichtig, dass die Temperatur insbesondere am Anfang langsam erhöht wurde, da der Druck stark anstieg. Nach der Temperaturbehandlung wurde der Feststoff mit Methanol gewaschen, um das Nebenprodukt NaBr zu entfernen. Es wurden außerdem „halbe“ und „doppelte“ Ansätze umgesetzt, welche zu 0,5 bzw. 2 g des Produkts führten.

3.2.3. Charakterisierung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie

Mit einem doppelten Ansatz wurde nach Temperaturbehandlung des Zwischenprodukts bei 573 K die Phase erhalten, die in der Literatur^[238] als $\text{Mn}_2\text{N}_{0,86}$ beschrieben worden ist. Das Röntgenpulverdiffraktogramm ist in Abbildung 28 (a) gezeigt. Aufgrund der niedrigen Kristallinität kann keine Aussage über mögliche Nebenphasen getroffen werden. Die Temperaturbehandlung des Produktes aus einem einfachen Ansatz bei 573 K führte zu einer Mischung aus $\eta\text{-Mn}_3\text{N}_2$ und $\text{Mn}_2\text{N}_{0,86}$ (Abbildung 28 (b)). Manche Reflexe wurden durch Rietveld-Anpassung nicht gut abgebildet. Möglicherweise waren ein unterschiedlicher Stickstoffgehalt im Vergleich zu den Literaturdaten oder eine überlagerte Nebenphase hierfür verantwortlich. Nach erneuter Halbierung der Ansatzgröße wurde nach Temperaturbehandlung des Produkts bei 573 K phasenreines $\eta\text{-Mn}_3\text{N}_2$ erhalten (Abbildung 28 (c)). Die aus den Reflexhalbwidths bestimmten Kristallitgröße betrug 6,6(1) nm. Die Temperaturbehandlung des Produkts dieses Ansatzes bei 673 K führte zu phasenreinem $\eta\text{-Mn}_3\text{N}_2$ mit einer Kristallitgröße von 21,8(1) nm (Abbildung 28 (d)). Die Ergebnisse der Rietveld-Anpassungen sind in Abbildung 28 und Tabelle 4 gezeigt.

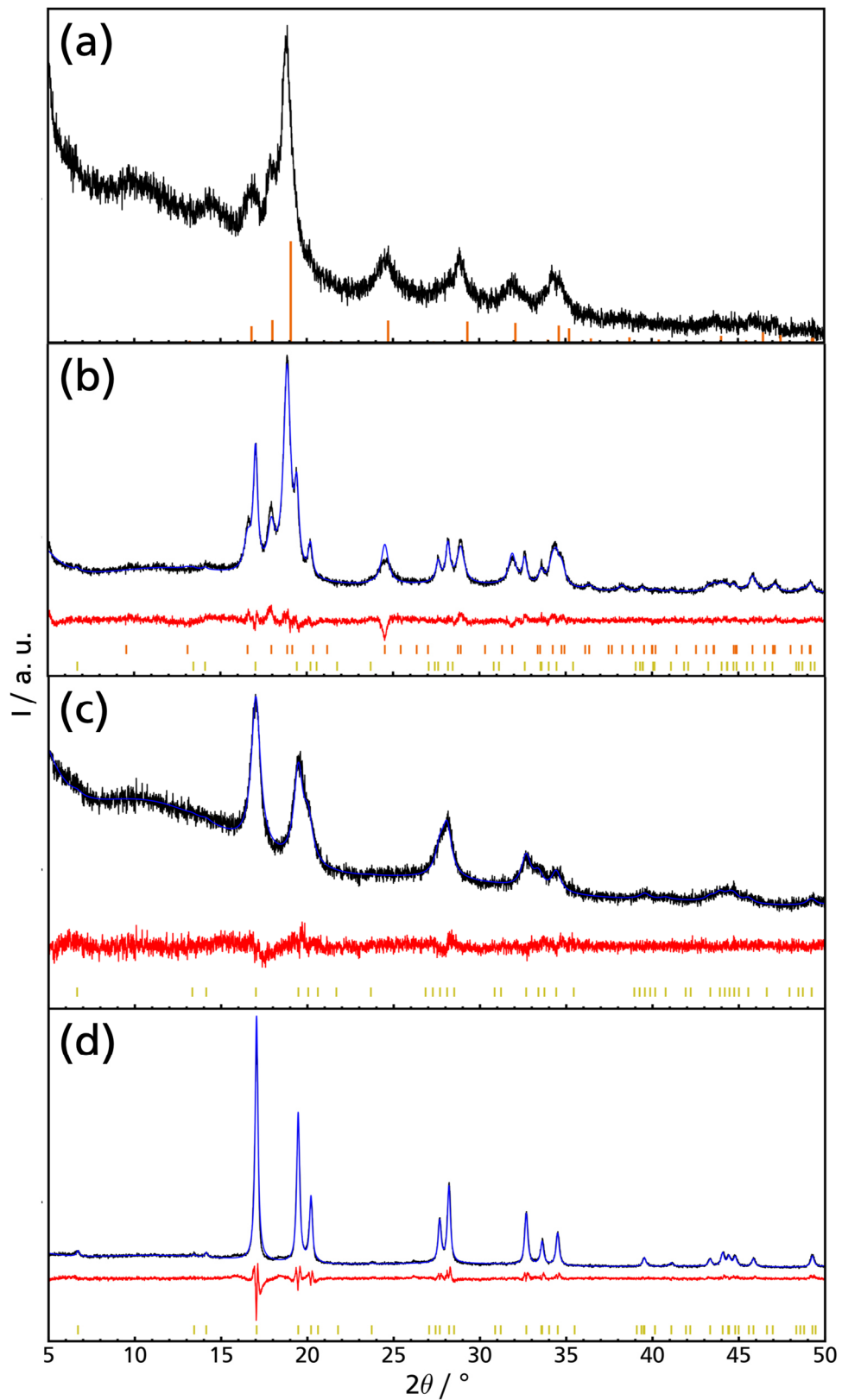


Abbildung 28: Röntgenpulverdiffraktogramme der Mangannitrid-Nanopartikel nach Temperaturbehandlung bei 573 K aus einem (a) doppelten (b) einfachen und (c) halben Ansatz und (d) nach Temperaturbehandlung bei 673 K. Rietveld-Anpassung basierend auf den Strukturmodellen von η - Mn_3N_2 ^[219] (gelb) und $\text{Mn}_2\text{N}_{0.86}$ ^[238] (orange).

Tabelle 4: Ergebnisse der Rietveld-Anpassung der Röntgenpulverdiffraktogramme der Mangannitrid-Nanopartikel nach Temperaturbehandlung bei 573 K aus einem (a) doppelten (b) einfachen und (c) halben Ansatz und (d) nach Temperaturbehandlung bei 673 K aus einem halben Ansatz basierend auf den Strukturmodellen von η -Mn₃N₂^[219] und Mn₂N_{0,86}^[238].

Ansatzgröße / g	1		0,5	0,5
Temp.- behandlung / K	573		573	673
Phase	η -Mn ₃ N ₂	Mn ₂ N _{0,86}	η -Mn ₃ N ₂	η -Mn ₃ N ₂
Anteil / Gew.-%	32,0(2)	68,0(2)	100	100
Raumgruppe	<i>I4/mmm</i>	<i>P6₃22</i>	<i>I4/mmm</i>	<i>I4/mmm</i>
Kristallitgröße (Lorentz) / nm	14,3(2)	8,51(6)	6,6(1)	21,8(1)
<i>a</i> / Å	2,9719(3)	4,9196(4)	2,9644(4)	2,96602(7)
<i>c</i> / Å	12,123(2)	4,5465(6)	12,222(3)	12,1272(5)
<i>V</i> / Å³	107,07(2)	95,30(2)	107,40(4)	106,686(7)
R_{exp}	3,52		4,81	3,67
R_{wp}	5,01		5,09	6,77
GOF	1,42		1,03	1,84

Nach Temperaturbehandlung des Produkts eines doppelten Ansatzes bei 773 K wurde Mn₂N_{0,86} erhalten. Die Kristallitgröße betrug 28,8(2) nm (Abbildung 29 (a)). Die Erhöhung der Temperatur um 100 K führte zum fast vollständigen Zerfall von Mn₂N_{0,86} zu ε -Mn₄N (Abbildung 29 (b)). Die Kristallitgröße der Hauptphase, ε -Mn₄N, betrug 38,9(3) nm. Nach Temperaturbehandlung bei 973 K waren nur Reflexe von ε -Mn₄N zu erkennen (Abbildung 29 (c)), nach 1073 K konnte beobachtet werden, dass ε -Mn₄N bereits teilweise zu α -Mn zerfallen war (Abbildung 29 (d)). Ab einer Temperatur von 773 K waren in allen Proben 10-20 % MnO als Nebenphase enthalten. Die Rietveld-Anpassungen der Röntgenpulverdiffraktogramme und deren Ergebnisse sind in Abbildung 29 und Tabelle 5 dargestellt.

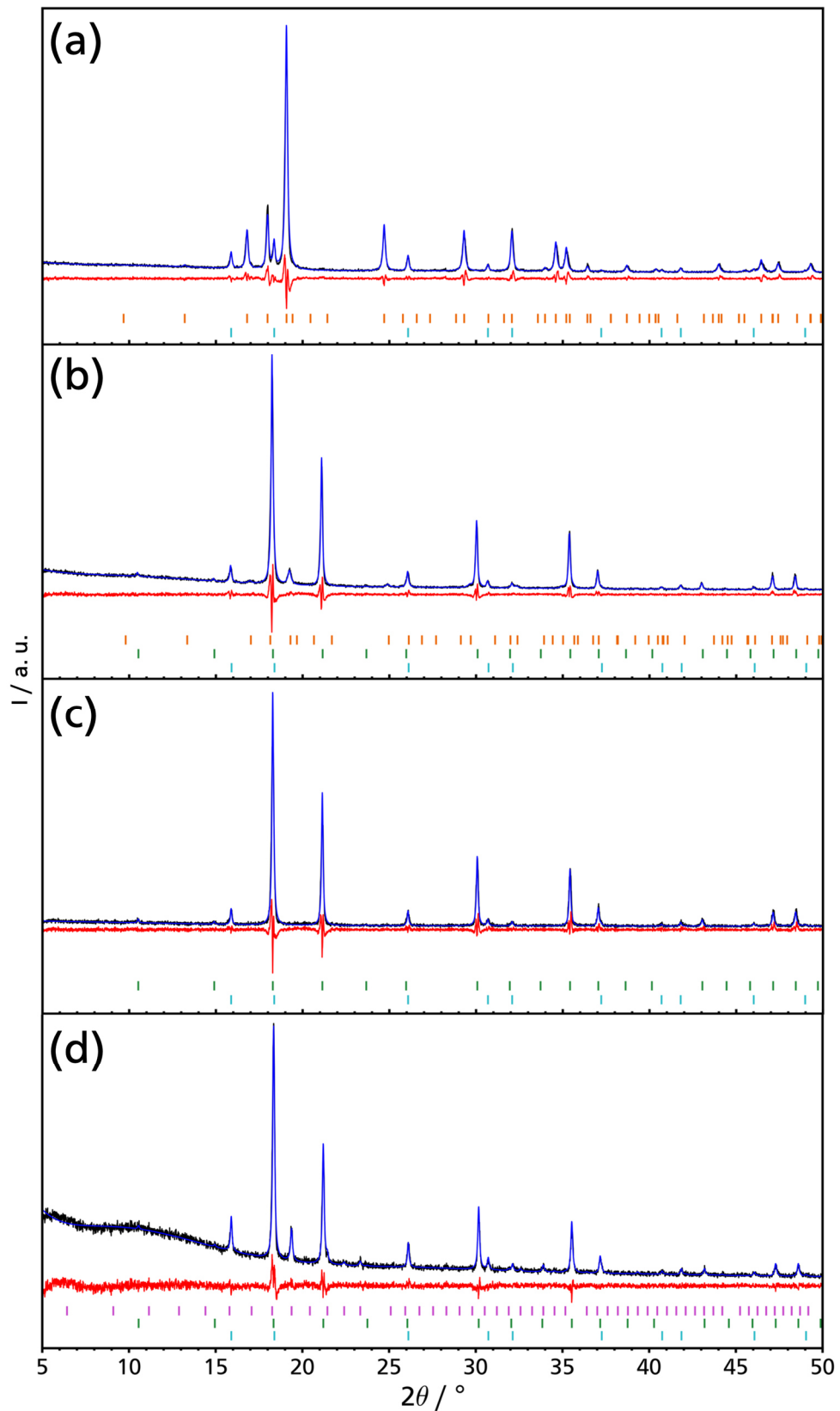


Abbildung 29: Rietveld-Anpassungen der Röntgenpulverdiffraktogramme der Mangannitrid-Nanopartikel nach Temperaturbehandlung bei (a) 773 K, (b) 873 K, (c) 973 K und (d) 1073 K, basierend auf den Strukturmodellen von $\text{Mn}_2\text{N}_{0.86}^{[238]}$ (orange), $\text{MnO}^{[239]}$ (hellblau), $\epsilon\text{-Mn}_4\text{N}^{[240]}$ (grün) und $\alpha\text{-Mn}^{[241]}$ (violett).

Tabelle 5: Ergebnisse der Rietveld-Anpassungen der Röntgenpulverdiffraktogramme der Mangannitrid-Nanopartikel nach Temperaturbehandlung bei (a) 773 K, (b) 873 K, (c) 973 K und (d) 1073 K, basierend auf den Strukturmodellen von $\text{Mn}_2\text{N}_{0,86}$,^[238] MnO ,^[239] $\epsilon\text{-Mn}_4\text{N}$ ^[240] und $\alpha\text{-Mn}$ ^[241].

Temp.- behandlung / K	773		873		973		1073			
Phase	Mn ₂ N _{0,86}	MnO	Mn ₂ N _{0,86}	ε-Mn ₄ N	MnO	ε-Mn ₄ N	MnO	α-Mn	ε-Mn ₄ N	MnO
Anteil / Gew.- %	89,4(2)	10,6(2)	9,5(1)	77,1(4)	13,4(2)	87,9(4)	12,1(4)	10,6(3)	69,8(4)	19,6(3)
Raumgruppe	<i>P</i> 6 ₃ 22	<i>Fm</i> -3 <i>m</i>	<i>P</i> 6 ₃ 22	<i>Pm</i> -3 <i>m</i>	<i>Fm</i> -3 <i>m</i>	<i>Pm</i> -3 <i>m</i>	<i>Fm</i> -3 <i>m</i>	<i>I</i> -43 <i>m</i>	<i>Pm</i> -3 <i>m</i>	<i>Fm</i> -3 <i>m</i>
Kristallitgröße (Lorentz) / nm	28,8(2)	34(1)	20(1)	38,9(3)	35,2(9)	42,8(5)	45(3)	33(2)	38,1(5)	41(2)
<i>a</i> / Å	4,8554(2)	4,4453(3)	4,794(2)	3,86453(5)	4,4403(3)	3,86650(7)	4,4456(3)	8,9389(9)	3,8537(1)	4,4397(3)
<i>c</i> / Å	4,5392(2)	-	4,500(4)	-	-	-	-	-	-	-
<i>V</i> / Å ³	92,654(6)	87,84(2)	89,57(9)	57,715(3)	87,54(2)	57,804(3)	87,86(2)	714,3(2)	57,230(4)	87,51(2)
R _{exp}	4,82			5,33		13,88			6,59	
R _{wp}	8,93			8,69		17,10			7,40	
GOF	1,85			1,63		1,23			1,12	

Weiterhin wurde versucht, die Oxidation durch Reaktion der Mangannitride mit der Quarzglasampulle bei hohen Temperaturen zu vermeiden, indem ein Bornitrid-Innentiegel bei der Temperaturbehandlung verwendet wurde. Aufgrund der starken Gasentwicklung während dieser Temperaturbehandlung verblieb allerdings ein Großteil des Pulvers nicht im Tiegel, wodurch trotzdem eine Reaktion mit der Quarzglasampulle stattfand.

Da es ebenso möglich war, dass der Sauerstoffeintrag durch den Ausgangsstoff Mangan(II)-bromid in Form wenig kristalliner Mangan-Sauerstoff-Verunreinigungen (z.B. Manganhydroxide) verursacht wurde, wurde wie von Kreiner und Jacobs vorgeschlagen,^[220] frisch aus den Elementen hergestelltes Mangan(II)-iodid als Vorstufe verwendet. Obwohl dieses Produkt nicht mit Methanol gewaschen wurde und ein Bornitrid-Innentiegel bei der Temperaturbehandlung eingesetzt wurde, war die Probe nach Temperaturbehandlung bei 873 K ebenfalls mit MnO verunreinigt.

3.2.4. Ergebnisse

In dieser Arbeit konnten nach Temperaturbehandlung bei 573 K $\eta\text{-Mn}_3\text{N}_2$ und $\text{Mn}_2\text{N}_{0,86}$ phasenrein erhalten werden. Bei gleicher Temperaturbehandlung hatte die Ansatzgröße hierbei einen entscheidenden Einfluss auf die Produktzusammensetzung. Wurde ein mittelgroßer Ansatz gewählt, wurde eine Mischung aus $\eta\text{-Mn}_3\text{N}_2$ und $\text{Mn}_2\text{N}_{0,86}$ erhalten. Die Halbierung dieses Ansatzes führte zur stickstoffreicheren Phase $\eta\text{-Mn}_3\text{N}_2$, die Verdopplung zum stickstoffärmeren $\text{Mn}_2\text{N}_{0,86}$. Der Grund hierfür ist vermutlich die von der Ansatzgröße unabhängige Menge an Ammoniak, welches als Lösungsmittel diente. Bei kleineren Ansätzen stand im Verhältnis zur Eduktmenge mehr Ammoniak zur Verfügung als bei größeren Ansätzen. Es kann vermutet werden, dass verschiedene Zwischenprodukte (A, B, C) gebildet wurden. Woraus die amorphen Zwischenprodukte bestehen, ist nicht bekannt.

Weiterhin wurde die thermische Stabilität der Mangannitride mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Nach Temperaturbehandlung des Rohprodukts aus einem halben Ansatz bei 673 K wurde η -Mn₃N₂ erhalten. Im Vergleich zu den η -Mn₃N₂ Nanopartikeln nach Temperaturbehandlung bei 573 K stieg die Kristallitgröße von 6,6(1) nm auf 21,8(1) nm. Die Temperaturbehandlung des Rohprodukts aus einem doppelten Ansatz bei 773 K führte zu Mn₂N_{0,86}. Eine weitere Erhöhung der Temperatur auf 873 K bzw. 973 K führte zunächst zur Ausbildung von ε -Mn₄N. Nach Temperaturbehandlung bei 873 K waren aber noch Reste von Mn₂N_{0,86} zu erkennen. Elementares Mangan bildete sich schließlich nach Temperaturbehandlung bei 1073 K. Der thermische Zerfall war allerdings nicht abgeschlossen, sodass weiterhin ε -Mn₄N als Hauptphase vorhanden war. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 30 gezeigt.

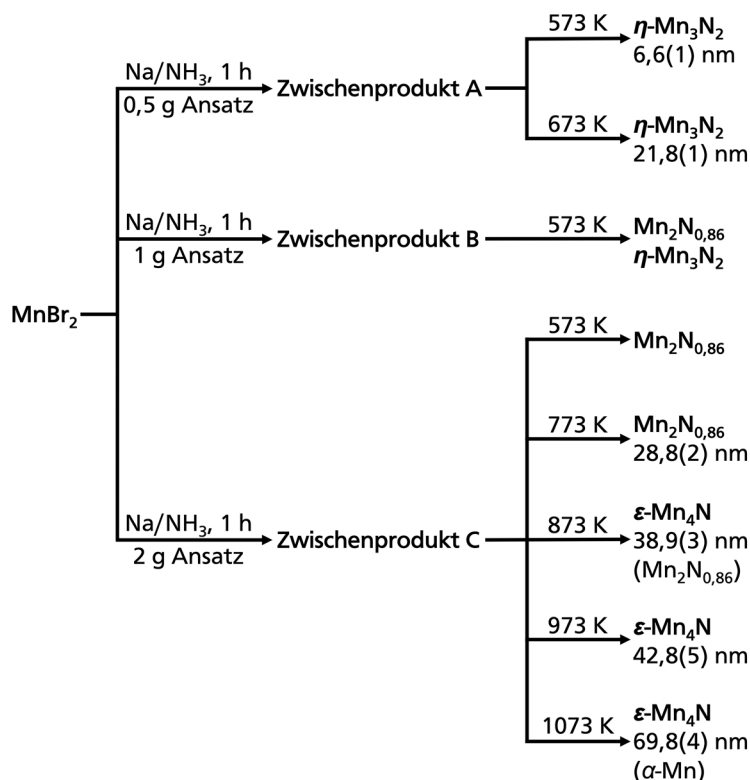


Abbildung 30: Reaktionsschema der Entstehung verschiedener Mangannitride.

Ein Unterschied zwischen dem thermischen Zerfall der Mangannitride und der Eisennitride besteht in der Löslichkeit von Stickstoff im Metall. Während bei Eisennitriden der Zerfall bei niedrigem Druck nach Lehrer^[242] nahezu irreversibel verläuft, besteht bei den Mangannitriden ein Gleichgewicht.^[177] Daher ist zu vermuten, dass Druckschwankungen bei der Temperaturbehandlung einen Einfluss auf den Stickstoffgehalt des Produktes haben können.

Von Leineweber et al. wurde das Problem der MnO-Bildung beschrieben.^[217] In dieser Arbeit konnten Reflexe von MnO ebenfalls ab einer Temperatur von 773 K beobachtet werden. Durch Nutzung eines Bornitrid-Innentiegels bei der Temperaturbehandlung und eines

Manganiodids aus eigener Herstellung als Vorstufe konnte keine Verbesserung der Reinheit erzielt werden. Möglicherweise könnte diese Art des Sauerstoffeintrags durch die Verwendung von sehr hohen Tiegelrn oder eines fast vollständig durch einen Deckel bedeckten Tiegels verringert werden.

Weiterhin ist zu bemerken, dass nanopartikuläre Mangannitride extrem pyrophor sind. Die Empfindlichkeit gegenüber kleinsten Mengen von Sauerstoff oder Wasser war im Vergleich zu der von Eisennitriden erhöht. Eine absichtliche langsame Oxidation durch Luftkontakt führte zu einem Glühen des Feststoffs, welcher sich in ein Phasengemisch aus Mangannitriden und -oxiden umwandelte. Anders als bei den Eisennitriden konnte eine schützende Oxidhülle nicht gebildet werden.

Um die Untersuchungen zu Mangannitriden aus flüssigem Ammoniak weiterzuführen, wären transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen hilfreich, um sicherzustellen, dass die mittels Rietveld-Anpassung bestimmte Kristallitgröße der Partikelgröße entspricht. Aufgrund der hohen Reaktivität der erhaltenen Partikel bleibt es jedoch fraglich, ob das Einbringen in das Transmissionselektronenmikroskop mittels Transferhalter ausreichend wäre, um die Oxidation vollständig zu vermeiden. Es wäre außerdem wichtig, die magnetischen Eigenschaften der Mangannitride zu untersuchen. Insbesondere ϵ -Mn₄N wäre, da es ferrimagnetisch ist, eine interessante Verbindung, um magnetische Größeneffekte zu untersuchen. Hierfür müsste aber zunächst die MnO-Nebenphase eliminiert werden.

3.3. Chromnitrid-Nanopartikel

3.3.1. Genehmigung

Große Teile dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht.^[243] Abbildungen, Textabschnitte und Tabelle wurden verwendet und teilweise adaptiert mit Genehmigung von A.-M. Zieschang, J. D. Bocarsly, M. Dürrschnabel, H.-J. Kleebe, R. Seshadri, B. Albert, *Chemistry of Materials* **2018**, 30, 1610. Copyright 2018 American Chemical Society.

3.3.2. Stand der Literatur

Chromnitride existieren in den Zusammensetzungen CrN und Cr₂N. CrN reagiert bei hohen Temperaturen unter Stickstoffverlust zu Cr₂N.^[244] Bei weiterer Erhöhung der Temperatur zersetzt dieses sich zu Chrom und Stickstoff.^[244]

CrN kristallisiert im Natriumchlorid-Strukturtyp (*Fm-3m*). Die Elementarzelle ist in Abbildung 31 (b) gezeigt. Es liegt ein kubisch-flächenzentriertes Gitter der Chromatome vor. Die Stickstoffatome befinden sich in den Oktaederlücken. CrN zeigt bei 286 K^[245] eine magnetostrukturelle Phasenumwandlung von der paramagnetischen, kubischen Phase mit der

Raumgruppe $Fm-3m$ in die antiferromagnetische, orthorhombische Phase mit der Raumgruppe $Pnma$. Die Phasenumwandlung wurde in der Literatur bereits intensiv für das Volumenmaterial untersucht.^[246-254] Die strukturelle Änderung wird durch magnetische Spannung verursacht.^[248] Von Corliss et al. wird ein magnetisches Moment von $2,36 \mu_B/\text{Cr}$ beschrieben.^[246] Hieraus ergibt sich ein Ladungstransfer von ca. zwei Elektronen von Chrom zu Stickstoff.^[247]

Cr_2N kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $P-31m$.^[255-256] Die Elementarzelle ist in Abbildung 31 (b) gezeigt. Es handelt sich um eine hexagonal-dichteste Packung der Chromatome, bei der sich die Stickstoffatome in den Oktaederlücken befinden.^[256]

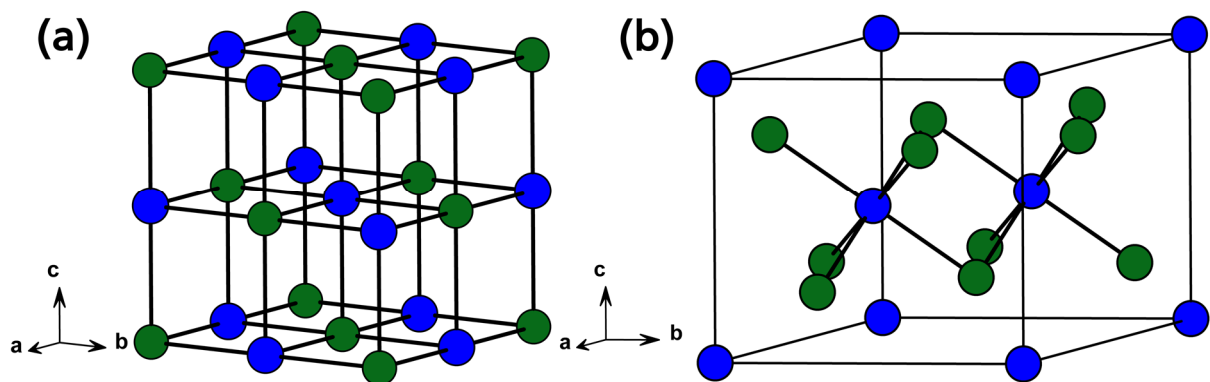


Abbildung 31: Elementarzellen von (a) CrN , (b) Cr_2N (blau: N, grün: Cr).

CrN ist ein refraktäres Material und zeigt hohe Härte sowie sehr gute Korrosions-^[257] und Oxidationsbeständigkeit^[258-260]. Anwendung findet Chromnitrid daher vor allem als Beschichtung für die Passivierung und mechanische Stabilisierung von stark beanspruchten Werkstücken.^[257] Es wird allerdings auch für die Beschichtung von medizinischen Geräten,^[261-262] als potentieller Katalysator,^[263-264] als Material für die Hochtemperatur-Thermoelektrik^[265-266] und für die Lithiumspeicherung^[267] diskutiert.

Die Synthese von CrN kann mit verschiedenen Verfahren erfolgen. Wie bei den meisten Übergangsmetallnitriden kann die Reaktion von elementarem Chrom,^[244] Chromsalzen^[268] oder Chromoxid^[269-270] mit Ammoniak bei hohen Temperaturen genutzt werden. Weiterhin ist es möglich, durch Reaktion von Natriumazid mit Chromchlorid in einem Autoklaven nanostrukturiertes CrN zu erhalten.^[271] Für Beschichtungen, zum Beispiel von Bohrköpfen, wird die physikalische Gasphasenabscheidung (engl.: *physical vapour deposition*, PVD) eingesetzt.^[272-273]

Chromnitrid-Nanopartikel können durch Reaktion von Chrom mit Stickstoff in einer Kugelmühle erhalten werden.^[274] Über einen Sol-Gel-Prozess konnten von Giordano et al. Chromnitrid-Nanopartikel hergestellt werden, welche jedoch mit einer Kohlenstoffschicht verunreinigt waren.^[234, 275] Ebenso wurden Chromnitrid-Nanopartikel aus CrCl_3 und Li_3N in

Benzol synthetisiert.^[276] Das Produkt enthielt allerdings 20 % amorphen Kohlenstoff. Eine Synthese von reinen Chromnitrid-Nanopartikeln durch Reaktion in Lösungsmitteln wurde bislang noch nicht beschrieben. Die Reaktion von Chromsalzen mit Alkalimetalllösungen ist ebenfalls noch nicht literaturbekannt.

3.3.3. Synthese von Chromnitrid-Nanopartikeln in flüssigem Ammoniak

Chromnitrid-Nanopartikel wurden durch Reaktion von Chrom(III)-chlorid mit Natrium in flüssigem Ammoniak hergestellt. Hierfür wurden 4,799 g (30,3 mmol, 1 Äq.) Chrom(III)-chlorid (Sigma-Aldrich, 99 %) vorgelegt und ca. 60 ml Ammoniak (Linde, 5.0) bei -78 °C dazu kondensiert. Beim Kondensieren färbte sich der violette Feststoff erst orange, dann rot-violett. Die Farbveränderung wurde vermutlich durch die Bildung verschiedener Ammoniakate (vierzehn oder sechs Moleküle NH₃ pro Formeleinheit)^[277] verursacht. Im Argon-Gegenstrom wurden 2,279 g (99,1 mmol, 3,3 Äq.) Natrium (Riedel-De-Haën, 99,5 %) zugegeben. Die Suspension färbte sich sofort schwarz. Die Mischung wurde 1,5 h bei -78 °C gehalten und alle 20 Minuten je eine Minute aus dem Kältebad genommen, um sie zu rühren. Um Ammoniak zu verdampfen, wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt. Der schwarzgraue Feststoff wurde 8 h im dynamischen Vakuum getrocknet. Mit einer Synthese konnten etwa 2 g des Produkts erhalten werden. Der Feststoff wurde aufgeteilt und in Quarzglashalbkugeln im Vakuum temperaturbehandelt. Die verwendeten Temperaturprogramme sind in Abbildung 32 gezeigt. Es war wichtig, dass die Temperatur insbesondere am Anfang langsam erhöht wurde, da der Druck stark anstieg. Nach der Temperaturbehandlung wurde der Feststoff mit Methanol gewaschen, um das Nebenprodukt NaCl zu entfernen.

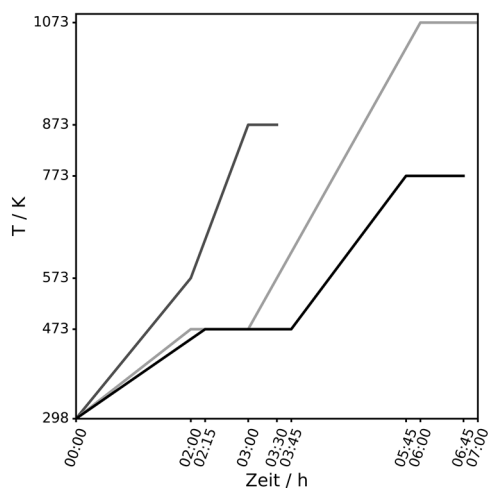


Abbildung 32: Temperaturprogramme für die Temperaturbehandlung der Chromnitrid-Nanopartikel.

3.3.4. Charakterisierung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Chromnitrid-Nanopartikel wurden nach Temperaturbehandlung bei 773, 873 und 1073 K mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Die Rietveld-Anpassungen der

Diffraktogramme sind in Abbildung 33 und Tabelle 6 zusammengefasst. Die Diffraktogramme zeigten, dass nach Temperaturbehandlung bei 773 und 873 K phasenreines CrN erhalten wurde. Nach Temperaturbehandlung bei 1073 K konnte annähernd phasenreines Cr₂N im Röntgenpulverdiffraktogramm beobachtet werden. Es sind schwache Reflexe einer Nebenphase zu erkennen, welche nicht identifiziert werden konnte. Durch die Temperaturbehandlung konnte ein Anstieg der Kristallitgrößen von 9,9(1) nm (773 K) zu 13,2(1) nm (873 K) beobachtet werden. Die Cr₂N-Nanopartikel hatten eine Kristallitgröße von 39,1(3) nm.

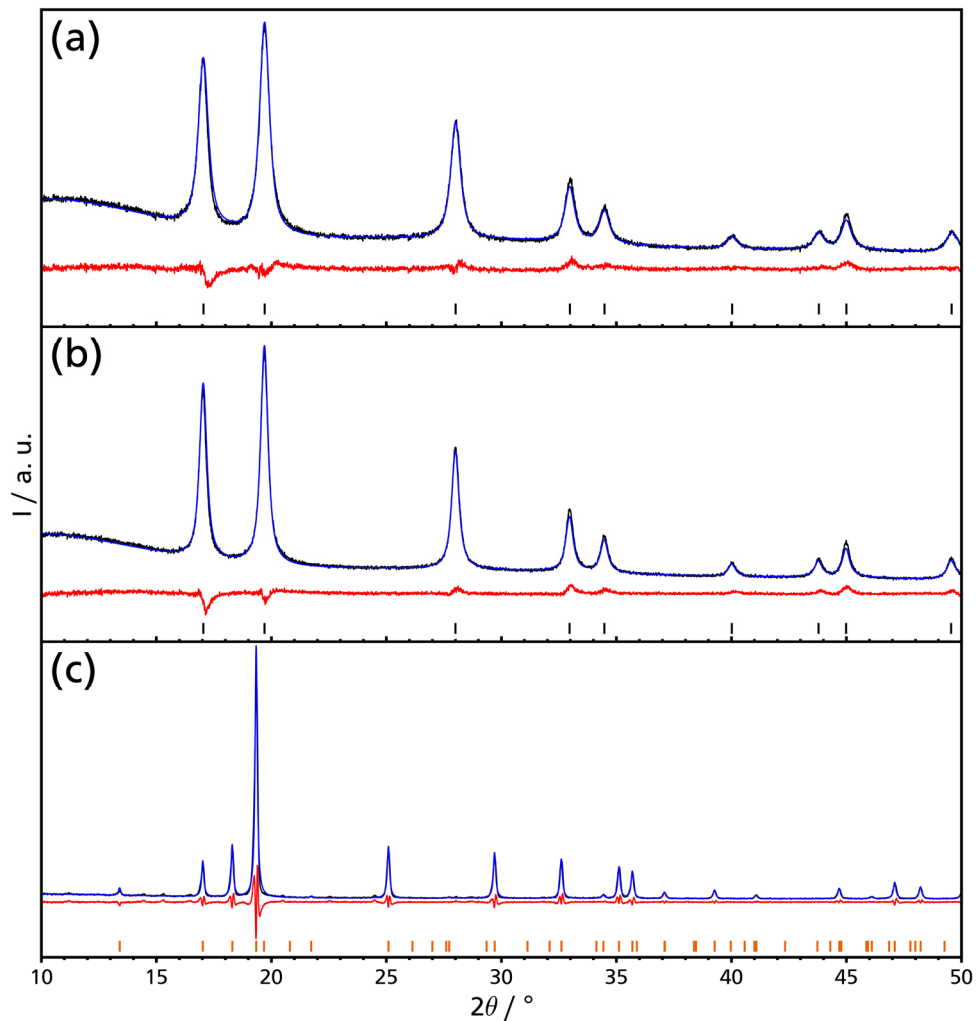


Abbildung 33: Rietveld-Anpassung der Röntgenpulverdiffraktogramme der Chromnitrid-Nanopartikel basierend auf dem Strukturmodell von CrN (schwarz, $Fm\bar{3}m$)^[278] und Cr₂N (orange, $P\bar{3}1m$)^[255] nach Temperaturbehandlung bei (a) 773 K, (b) 873 K und (c) 1073 K (schwarz: beobachtet, blau: berechnet, rot: Differenzkurve).

Tabelle 6: Ergebnisse der Rietveld-Anpassung der Röntgenpulverdiffraktogramme der Chromnitrid-Nanopartikel basierend auf dem Strukturmodell von CrN ($Fm-3m$)^[278] und Cr₂N ($P-31m$)^[255] nach Temperaturbehandlung bei 773 K, 873 K und 1073 K.

Temp.- behandlung / K	773	873	1073
Phase	CrN	CrN	Cr ₂ N
Raumgruppe	$Fm-3m$	$Fm-3m$	$P-31m$
Kristallitgröße (Lorentz) / nm	9,9(1)	13,2(1)	39,1(3)
a / Å	4,1445(2)	4,14606(9)	4,79257(9)
c / Å	-	-	4,4599(2)
V / Å ³	71,191(6)	71,270(5)	88,714(5)
R_{exp}	3,12	2,65	4,30
R_{wp}	5,03	4,47	12,30
GOF	1,61	1,69	2,86

3.3.5. Charakterisierung mittels Transmissionselektronenmikroskopie

Die Chromnitrid-Nanopartikel wurden nach der Temperaturbehandlung bei 773 K mittels Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Abbildung 34 zeigt die Hellfeld- (a) und HAADF-Aufnahmen (b) eines Agglomerats. Abbildung 34 (c) zeigt das Ergebnis der Elektronenbeugung an der in Abbildung 34 (a) durch DP markierten Stelle. Die Untersuchung mittels Elektronenbeugung zeigte das Muster einer polykristallinen Substanz, welches CrN in der Raumgruppe $Fm-3m$ zugeordnet werden konnte. Abbildung 34 (d) zeigt ein einzelnes Partikel, welches in [001]-Richtung ausgerichtet ist. Die mittlere Partikelgröße betrug 9,8 ($\pm 5,7$) nm. Hierfür wurden 303 Partikel ausgemessen. Dies bestätigte die mittels Scherrer-Gleichung aus dem Röntgenpulverdiffraktogramm bestimmte Kristallitgröße von 9,9(1) nm.

Mit den Aufnahmen des Transmissionselektronenmikroskops konnte die Größe der Chromnitrid-Nanopartikel ausgemessen werden. Hierfür wurden 303 Partikel vermessen. Die ermittelte Partikelgröße betrug $9,8 \pm 5,7$ nm. Die Verteilung der Partikelgröße ist in Abbildung 35 gezeigt.

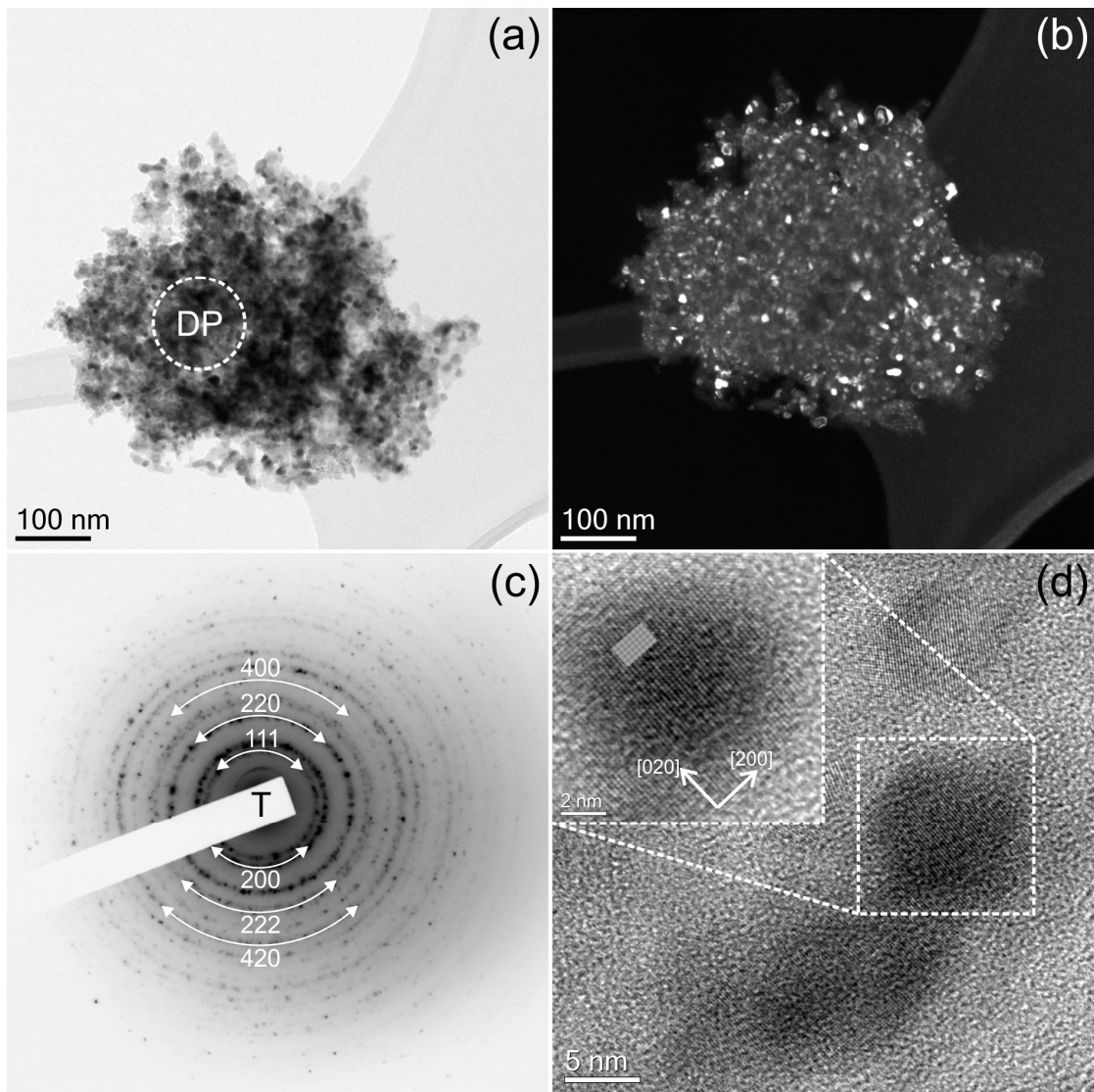


Abbildung 34: (a) Hellfeld- und (b) HAADF-Aufnahme eines Agglomerats der Chromnitrid-Nanopartikel nach Temperaturbehandlung bei 773 K, (c) Elektronenbeugung eines Agglomerats indiziert mit der Struktur von CrN^[278], (d) hochaufgelöste Aufnahme mit Phasenkontrastsimulation von CrN in [001]-Zonenachsenorientierung.

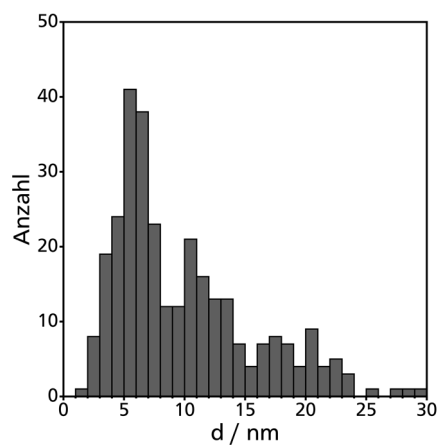


Abbildung 35: Partikelgrößenverteilung nach Auswertung von TEM-Aufnahmen der CrN-Nanopartikel nach Temperaturbehandlung bei 773 K.

3.3.6. Charakterisierung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie

Im Transmissionselektronenmikroskop wurde energiedispersive Röntgenspektroskopie an fünf verschiedenen CrN-Agglomeraten nach Temperaturbehandlung bei 773 K durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 gezeigt. Die aus dieser Messung resultierende Summenformel ist $\text{CrN}_{1,09(5)}$. Aufgrund der Überlappung der Sauerstoff K-Linie (0,525 keV) mit zwei Chrom L-Linien (0,573 keV und 0,500 keV) konnte keine Aussage über den Sauerstoffgehalt getroffen werden. Weiterhin war es nicht möglich, den Kohlenstoffgehalt der Chromnitrid-Nanopartikel zu bestimmen, da sie für die Aufnahmen im Transmissionselektronenmikroskop auf einem Kupfer-Netz mit Kohlenstofflochfilm präpariert waren.

Tabelle 7: Ergebnisse der Analyse des Stickstoff- und Chromgehalts der Chromnitrid-Nanopartikel nach Temperaturbehandlung bei 773 K mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie.

	N-Gehalt / At.-%	Cr-Gehalt / At.-%
k-Faktor	3,141	1,120
Spektrum 1	51,73	48,27
Spektrum 2	53,45	46,55
Spektrum 3	52,40	47,60
Spektrum 4	49,73	50,27
Spektrum 5	53,44	46,56
Mittelwert	52,15	47,85
Standard- abweichung	1,54	1,54

3.3.7. Charakterisierung mittels Tieftemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Phasenumwandlung von der kubischen Raumgruppe $Fm-3m$ ^[278] zur orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ ^[246] konnte mittels Tieftemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie beobachtet werden. Hierfür wurden Messungen zwischen 298 und 193 K durchgeführt. Die bei 873 K behandelten Chromnitrid-Nanopartikel wurden für die Messungen verwendet, da ihre Partikelgrößen zu vergleichsweise schärferen Reflexen führten. Anhand der Diffraktogramme (Abbildung 36) konnte erkannt werden, dass die Phasenumwandlung zwischen 273 und 253 K stattfand. Am besten sichtbar war die Phasenumwandlung anhand des (222)-Reflexes bei $34,49^\circ 2\theta$, welcher sich bei der Umwandlung in das orthorhombische Kristallsystem in die (022)-, (402)- und (122)-Reflexe aufspaltet (Abbildung 36 (c)). Die Reflexe sind in den Röntgenpulverdaten wegen der kleinen Partikelgröße stark verbreitert, weshalb nicht alle erwarteten Aufspaltungen beobachtet werden können.

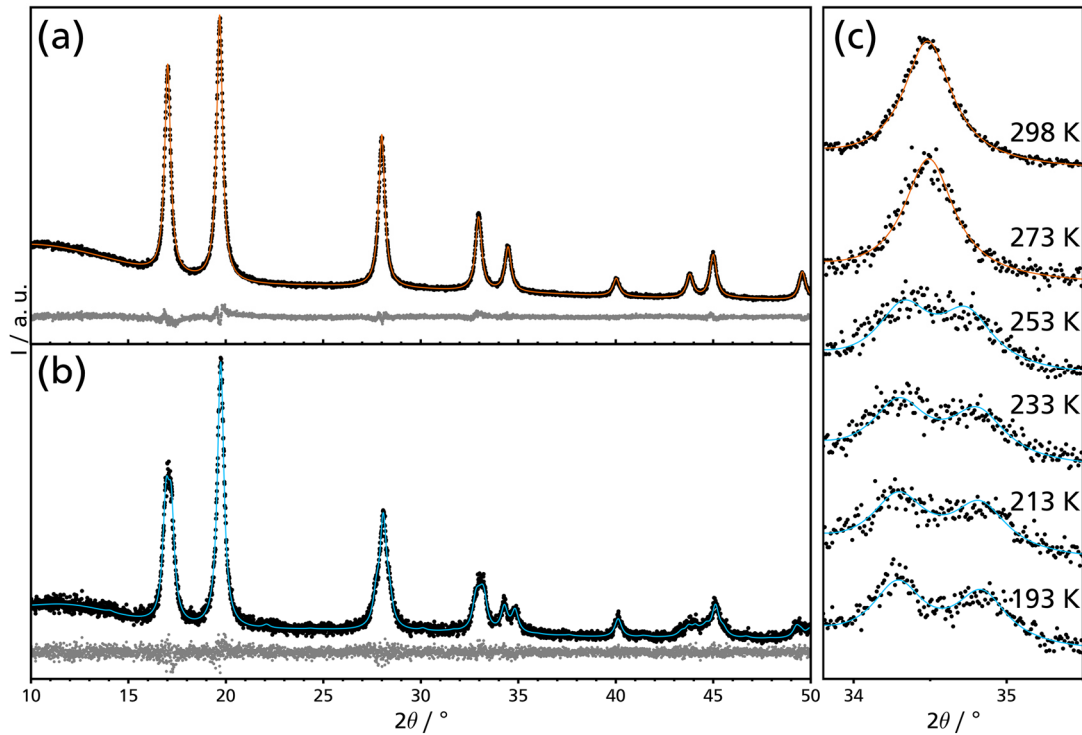


Abbildung 36: Rietveld-Anpassungen der Tieftemperatur-Röntgenpulverdiffraktogramme der Chromnitrid-Nanopartikel basierend auf der Struktur von CrN (*Fm-3m*, orange;^[278] *Pnma*, blau^[246]). (a) Messung bei 298 K, (b) Messung bei 193 K und (c) Aufspaltung des (222)-Reflexes in die (022)-, (402)- und (122)-Reflexe.

Durch Rietveld-Anpassung der Tieftemperatur-Röntgenpulverdiffraktogramme konnte gezeigt werden, dass die Phasenumwandlung bei 258,5 K stattfand. Eine Veranschaulichung der Phasenumwandlung ist in Abbildung 37 gezeigt. Die Phasenumwandlung kann als Streckung der kubischen Elementarzelle (schwarz) entlang der [110]-Ebene verstanden werden. Es ist anschaulicher, die pseudokubische Elementarzelle (schwarz, gestrichelt) anstelle der orthorhombischen Elementarzelle (rot) zu diskutieren. Deshalb wird im Folgenden von den pseudokubischen Gitterparametern a und c sowie vom pseudokubischen Winkel γ gesprochen. Die Ergebnisse der Rietveld-Anpassungen sind in Tabelle 8 gezeigt.

Die orthorhombischen Gitterparameter a' , b' und c' lassen sich in die pseudokubischen, monoklinen Gitterparameter $a = b$, c und γ umrechnen:

$$\gamma = 2 \tan^{-1} \frac{a'}{2b'}$$

$$a = \sqrt{\left(\frac{a'}{2}\right)^2 + b'^2}$$

$$c = c'$$

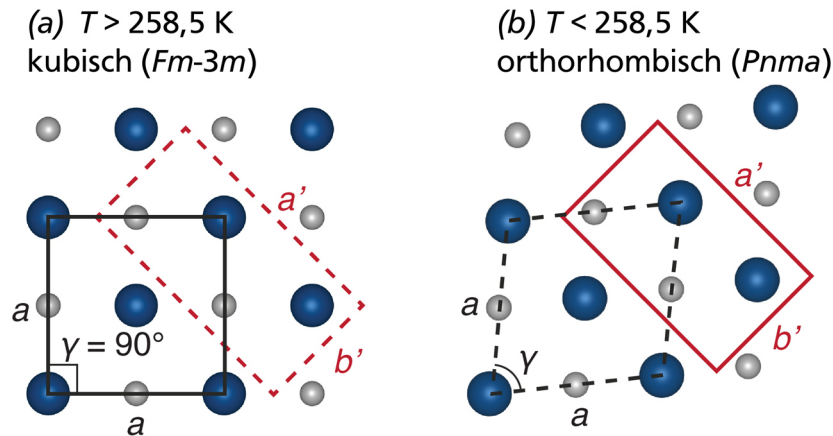


Abbildung 37: ab -Ebene von CrN in der (a) kubischen Hochtemperatur- und (b) orthorhombischen Tieftemperatur-Modifikation mit Darstellung der pseudokubischen, monoklinen Elementarzelle (schwarz), welche für die Beschreibung der Phasenumwandlung anstelle der orthorhombischen Elementarzelle (rot) verwendet wird. Die Verzerrung ist übertrieben dargestellt, um die Streckung entlang $[110]$ zu verdeutlichen.

Auch die Gütefaktoren (R_{wp}) der Rietveld-Verfeinerungen zeigten, dass unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur die Struktur besser durch das orthorhombische als durch das kubische Strukturmodell beschrieben wird (Abbildung 38).

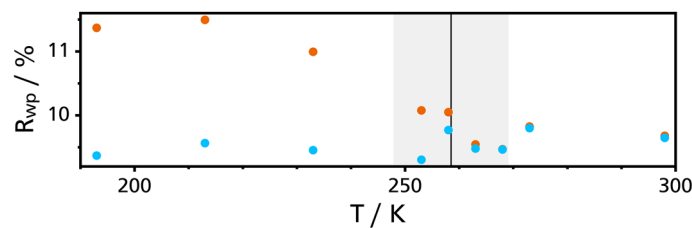


Abbildung 38: Auftragung der R_{wp} -Werte nach Rietveld-Anpassungen der Struktur von CrN mit zwei Strukturmodellen ($Fm-3m$, orange;^[278] $Pnma$, blau^[246]) in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Temperatur der Phasenumwandlung ist durch die schwarze vertikale Linie und der Bereich der Phasenumwandlung durch das graue Rechteck verdeutlicht.

Das Volumen der Elementarzelle und der pseudokubische Winkel γ zeigten während der Phasenumwandlung eine starke Verringerung mit sinkender Temperatur (Abbildung 39).

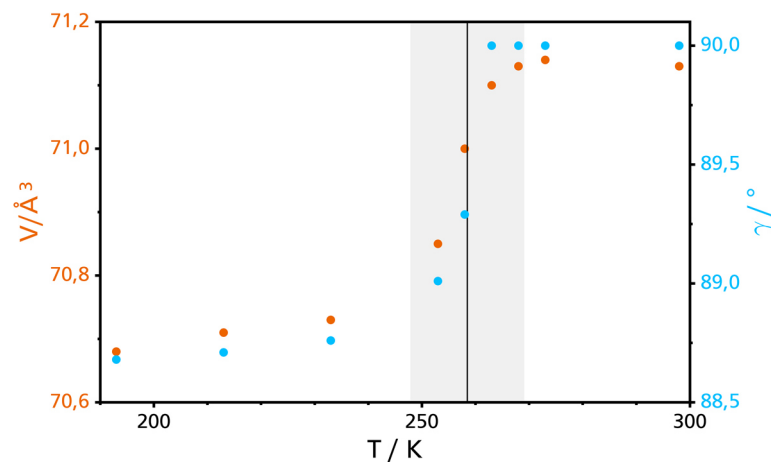


Abbildung 39: Auftragung des Volumens der Elementarzelle (orange) und des pseudokubischen Winkels γ (blau) in Abhängigkeit der Temperatur. Die Temperatur der Phasenumwandlung ist durch die schwarze vertikale Linie und der Bereich der Phasenumwandlung durch das graue Rechteck verdeutlicht. Oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur wurde die Struktur von CrN ($Fm-3m$)^[278] und unterhalb die Struktur von CrN ($Pnma$)^[246] für die Rietveld-Anpassung verwendet.

Bei der Phasenumwandlungstemperatur spaltete sich der kubische Gitterparameter a in die pseudokubischen Gitterparameter a und c auf (Abbildung 40). Unterhalb der Phasenumwandlung blieb a annähernd konstant, während c mit sinkender Temperatur weiter abnahm.

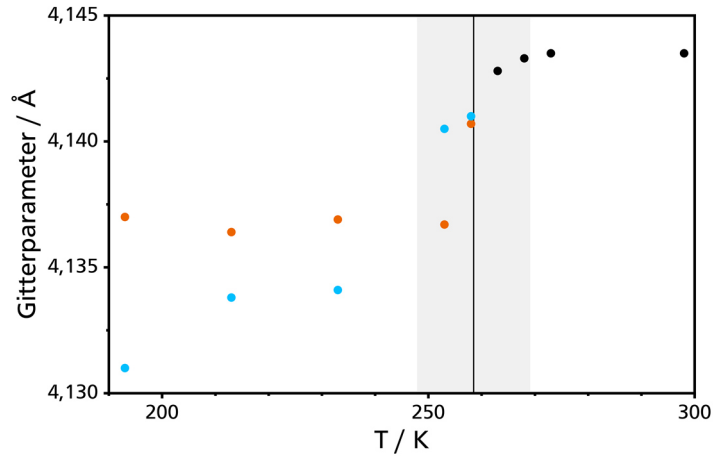


Abbildung 40: Auftragung der Gitterparameter a der kubischen (schwarz) und der pseudokubischen Elementarzelle (a (orange) und c (hellblau)) in Abhängigkeit der Temperatur. Die Temperatur der Phasenumwandlung ist durch die schwarze vertikale Linie und der Bereich der Phasenumwandlung durch das graue Rechteck verdeutlicht. Oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur wurde die Struktur von CrN ($Fm-3m$)^[278] und unterhalb die Struktur von CrN ($Pnma$)^[246] für die Rietveld-Anpassung verwendet.

Tabelle 8: Ergebnisse der Rietveld-Anpassung der Tieftemperatur-Röntgenpulverdiffraktogramme der Chromnitrid-Nanopartikel nach Temperaturbehandlung bei 873 K.

T / K	298	273	268	263	258	253	233	213	193
Raumgruppe	$Fm-3m$	$Fm-3m$	$Fm-3m$	$Fm-3m$	$Pnma$	$Pnma$	$Pnma$	$Pnma$	$Pnma$
a / Å	4,1435 (2)	4,1435(3)	4,1433(3)	4,1428(3)	5,820(2)	5,799(2)	5,787(2)	5,784(2)	5,783(2)
b / Å	-	-	-	-	2,9459(9)	2,9504(6)	2,9566(6)	2,9575(5)	2,9588(5)
c / Å	-	-	-	-	4,141(2)	4,141(2)	4,1341(9)	4,1338(9)	4,1310(8)
V / Å ³	71,13(2)	71,14(2)	71,13(2)	71,10(2)	71,00(4)	70,85(3)	70,73(3)	70,71(3)	70,68(2)
pseudokub. a / Å	-	-	-	-	4,1407(9)	4,1367(6)	4,1369(6)	4,1364(6)	4,1370(5)
pseudokub. c / Å	-	-	-	-	4,141(2)	4,141(2)	4,1341(9)	4,1338(9)	4,1310(8)
pseudokub. γ / °	90	90	90	90	89,29(3)	89,01(2)	88,76(2)	88,71(2)	88,68(2)
R_{exp}	9,92	9,75	9,46	9,48	9,77	10,04	10,14	10,21	10,16
$R_{wp, Fm-3m}$	9,68	9,82	9,47	9,54	10,05	10,08	10,99	11,49	11,37
$R_{wp, Pnma}$	9,65	9,80	9,46	9,48	9,77	9,30	9,46	9,56	9,37

3.3.8. Magnetische Charakterisierung

Die Phasenumwandlung von der kubischen Hochtemperaturmodifikation zur orthorhombischen Tieftemperaturmodifikation von Chromnitrid wird von einer magnetischen Umwandlung von paramagnetisch zu antiferromagnetisch begleitet.^[245] Diese Umwandlung

konnte mittels SQUID für bei 773 K behandelte Chromnitrid-Nanopartikel mittels *Zero Field-Cooled Warming*-, *Field-Cooled Warming*- und *Field-Cooled Cooling*-Methoden beobachtet werden. Die Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilitäten von der Temperatur ist in Abbildung 41 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die magnetische Umwandlung, genau wie die strukturelle Umwandlung, bei 258,5 K stattfand.

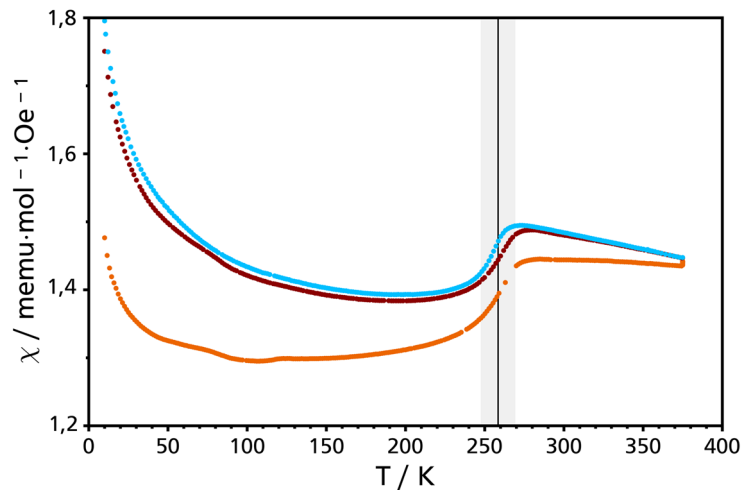


Abbildung 41: Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von der Temperatur bei einem externen Magnetfeld von 200 Oe, gemessen mit *Zero Field-Cooled Warming*- (orange), *Field-Cooled Warming*- (rot) und *Field-Cooled Cooling*-Methode (hellblau). Die Temperatur der Phasenumwandlung ist durch die schwarze vertikale Linie und der Bereich der Phasenumwandlung durch das graue Rechteck verdeutlicht.

3.3.9. Charakterisierung mittels dynamischer Differenzkalorimetrie

Die Phasenumwandlung der Chromnitrid-Nanopartikel wurde außerdem mittels dynamischer Differenzkalorimetrie analysiert (Abbildung 42). Die Messung der Wärmekapazitäten bestätigte die Phasenumwandlungstemperatur von 258,5 K.

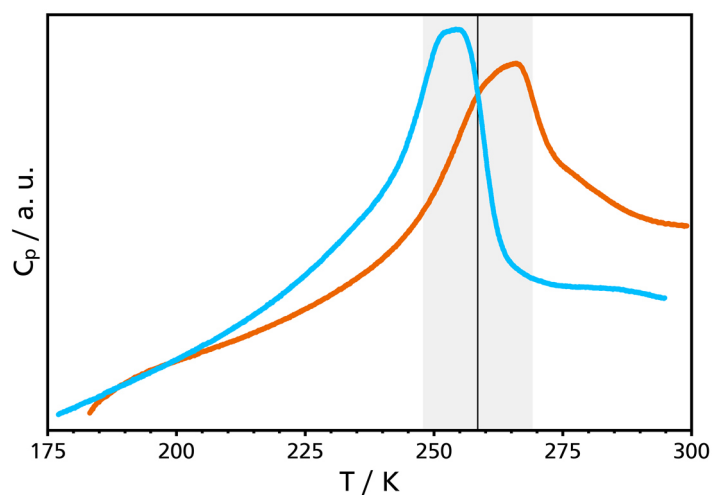


Abbildung 42: Wärmekapazität (mittels DSC bestimmt) in Abhängigkeit von der Temperatur beim Abkühlen (hellblau) und Aufheizen (orange). Die Temperatur der Phasenumwandlung ist durch die schwarze vertikale Linie und der Bereich der Phasenumwandlung durch das graue Rechteck verdeutlicht.

3.3.10.Elementaranalyse

Die für die Elementaranalyse vom Mikroanalytischen Labor Pascher (Remagen) angewendeten Aufschluss- und Analysemethoden sind in Abschnitt 2.5 beschrieben. Die Ergebnisse der Elementaranalyse der Chromnitrid-Nanopartikel nach Temperaturbehandlung bei 773 K sind in Tabelle 9 aufgeführt. Aus der Elementaranalyse ergibt sich die Summenformel $\text{CrN}_{1,06(3)}$.

Tabelle 9: Ergebnis der Elementaranalyse der Chromnitrid-Nanopartikel nach Temperaturbehandlung bei 773 K.

Element	Gehalt / Gew.-%
Kohlenstoff	$0,23 \pm 0,046$
Wasserstoff	$0,055 \pm 0,011$
Sauerstoff	$0,965 \pm 0,097$
Stickstoff	$21,65 \pm 0,65$
Chrom	$76,05 \pm 0,77$

3.3.11.Untersuchungen der Zwischenprodukte

Das röntgenamorphe Zwischenprodukt, welches nach dem Verdampfen von Ammoniak während der Synthese der Chromnitrid-Nanopartikel erhalten wurde, wurde mit Methanol gewaschen. Beim Waschen war eine Wärmeentwicklung erkennbar und es wurde ein dunkelbraunes Filtrat erhalten, wodurch auf eine Reaktion des Rohprodukts mit Methanol geschlossen werden kann. Das zurückbleibende schwarze Pulver agglomerierte stark. Es wurde vor (Abbildung 43 (a)) und nach dem Waschen (Abbildung 43 (b)) mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Im Röntgenpulverdiffraktogramm war lediglich das Nebenprodukt Natriumchlorid zu identifizieren. Aufgrund der starken Agglomeration der Partikel blieb trotz mehrmaligem Zerkleinern auch nach dem Waschen etwas Natriumchlorid zurück. Wenige andere Reflexe konnten keiner Verbindung zweifelsfrei zugeordnet werden. Insbesondere die Zuordnung des Reflexes bei $5,6^\circ 2\theta$ wäre interessant. Das Pulver wurde nach dem Waschen im Vakuum eine Stunde auf 873 K erhitzt und erneut mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht (Abbildung 43 (c)). Neben Chromnitrid und Natriumchlorid waren auch Reflexe von Chrom(III)-oxid zu erkennen.

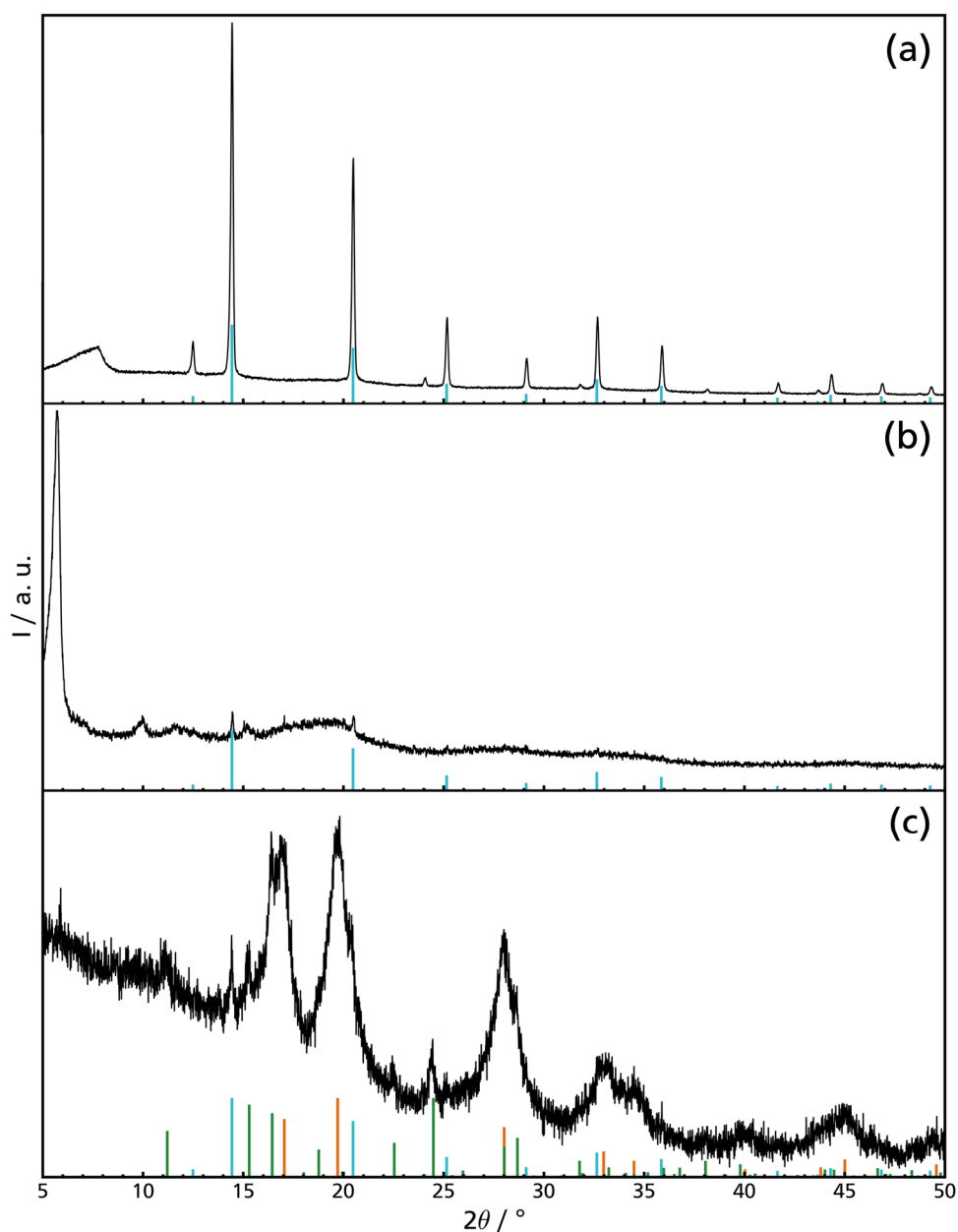


Abbildung 43: Röntgenpulverdiffraktogramme des Zwischenprodukts (a) nach Verdampfen von Ammoniak, (b) nach dem Waschen mit Methanol und (c) nach dem Waschen mit Methanol und Temperaturbehandlung bei 873 K und Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{CrN}^{[278]}$ (orange), $\text{NaCl}^{[279]}$ (hellblau) und $\text{Cr}_2\text{O}_3^{[280]}$ (grün).

Die Zusammensetzung des Zwischenprodukts bleibt somit unklar. Da das Zwischenprodukt sauerstoff- und hydrolyseempfindlich war, konnten viele weitere Charakterisierungsmethoden nicht angewendet werden. In einer älteren Publikation von Schmitz-Dumont et al. wird Chrom(III)-amid als rosa beschrieben.^[281] Somit handelt es sich bei dem schwarzen Rohprodukt vermutlich nicht um Chrom(III)-amid. Da die genannte Publikation allerdings primär auf einer Elementaranalyse basiert und keine neueren Veröffentlichungen zu Chrom(III)-amid bekannt sind, kann es nicht vollständig ausgeschlossen werden. In einer weiteren Arbeit von Schmitz-Dumont et al. wird außerdem beschrieben, dass die

Kristallisation des Stoffs auch bei höheren Temperaturen und längeren Kristallisationszeiten in flüssigem Ammoniak nicht möglich ist.^[282]

3.3.12. Untersuchung als potenzieller Katalysator für die Wasserspaltung

Chromnitrid-Nanopartikel wurden als Katalysatoren für die HER und OER untersucht. Hierfür wurden die Proben nach der Temperaturbehandlung bei 773 K in einem 2:1-Verhältnis mit Kohlenstoff (Cabot, Vulcan XC-72) gemischt. 1 mg dieser Mischung wurde in 1 ml einer Mischung aus Isopropanol (Sigma-Aldrich, 99,999 %) und Wasser (3:1 v/v) dispergiert. Die Dispersion wurde im Ultraschallbad homogenisiert. Für die OER und HER wurden 20 μl der Dispersion auf eine Elektrode aus glasartigem Kohlenstoff mit einer Oberfläche von 0,0706 cm^2 aufgetragen. Die Schicht wurde mit einer Lösung aus 1 %iger Nafion-Lösung (Sigma-Aldrich) als Bindemittel befestigt. HER-Messungen wurden in 0,5 M H_2SO_4 - und OER-Messungen in 0,5 M KOH-Lösung in Wasser durchgeführt. Die Lösungen wurden vor der Messung mit Stickstoff gesättigt.

Linear-Sweep-Voltammetrie-Messungen und die zugehörigen elektrochemischen impedanzspektroskopischen Untersuchungen für die HER sind in Abbildung 44 (a) und (b) dargestellt. In Abbildung 44 (a) ist zu erkennen, dass der Katalysator nach 500 Zyklen eine etwas schlechtere *Onset*-Überspannung zeigte. Nach 1000 Zyklen wurde bei gleicher Stromdichte eine höhere Überspannung erreicht. Die *Onset*-Überspannung (η_{Onset}) betrug 136 mV und die Überspannung bei einer Stromdichte von 10 mA/cm^2 (η_{10}) 233 mV.

Linear-Sweep-Voltammetrie-Messungen und die zugehörigen elektrochemischen impedanzspektroskopischen Untersuchungen für die OER sind in Abbildung 44 (c) und (d) dargestellt. Abbildung 44 (c) zeigt, dass die CrN-Nanopartikel nach 1500 Zyklen keine Veränderung der *Onset*-Überspannung aufwiesen. Die Überspannung bei gleicher Stromdichte erhöhte sich leicht nach 500 Zyklen, blieb dann aber konstant. Die *Onset*-Überspannung (η_{Onset}) betrug 320 mV und die Überspannung bei einer Stromdichte von 10 mA/cm^2 (η_{10}) 370 mV.

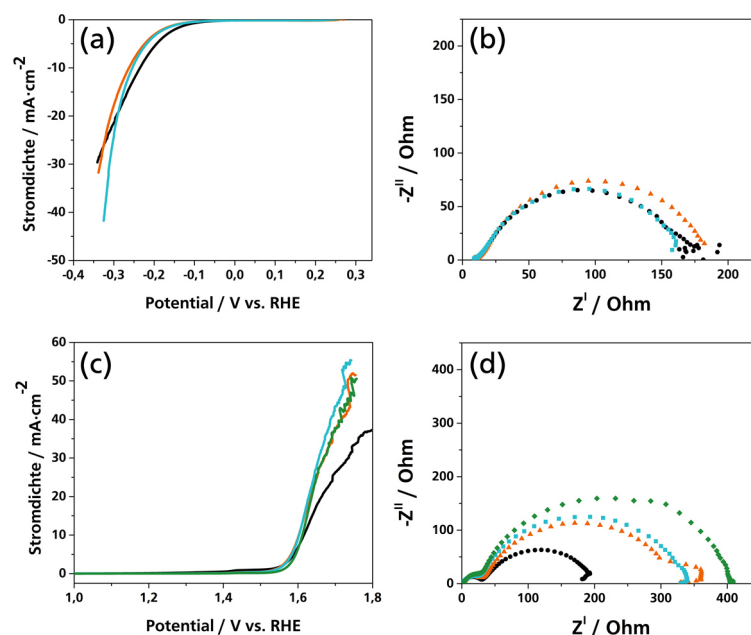


Abbildung 44: Linear-Sweep-Voltammetrie-Messungen der CrN Nanopartikel bei der (a) HER und (c) OER, sowie Impedanzspektren (b) HER und (d) OER (schwarz: erste Messung, orange: nach 500 Zyklen, blau: nach 1000 Zyklen, grün: nach 1500 Zyklen).

3.3.13. Ergebnisse

Chromnitrid wurde vor den hier beschriebenen Arbeiten noch nie in Form von Nanopartikeln durch eine lösungsmittelbasierte Synthese phasenrein erhalten. Tieftemperatur-Synthesen für refraktäre Übergangsmetallnitride sind selten, und in dieser Arbeit wurde eine geeignete Syntheseroute für CrN entwickelt. Weiterhin ist die magnetostrukturelle Phasenumwandlung von CrN von der paramagnetischen, kubischen Modifikation (*Fm-3m*) zur antiferromagnetischen, orthorhombischen Phase (*Pnma*) intensiv untersucht worden. Es war interessant zu sehen, dass die Kopplung der magnetischen und strukturellen Phasenumwandlung in Nanopartikeln ebenso auftrat, wie es für das Volumenmaterial beschrieben worden ist.^[245-254]

Chromnitrid-Nanopartikel konnten durch Reaktion von Chrom(III)-chlorid mit Natrium in flüssigem Ammoniak erhalten werden. Nach Temperaturbehandlung bei 773 und 873 K konnten im Röntgenpulverdiffraktogramm die Reflexe von phasenreinem CrN beobachtet werden. Durch Erhöhung der Temperatur auf 973 K konnte annähernd phasenreines Cr₂N erhalten werden. Die Reinheit und Zusammensetzung der CrN-Nanopartikel wurde nach der Temperaturbehandlung mittels EDX und Elementaranalyse bestätigt.

Die magnetostrukturelle Phasenumwandlung von CrN-Nanopartikeln wurde mittels Tieftemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie, dynamischer Differenzkalorimetrie und supraleitender Quanteninterferenzeinheit analysiert. Alle drei Methoden lieferten eine Umwandlungstemperatur von 258,5 K. Die Phasenumwandlung fand somit 27,5 K unterhalb

der in der Literatur beschriebenen Temperatur^[245] statt. Folglich konnte gezeigt werden, dass sich durch die Verringerung der Partikelgröße nicht nur die Temperatur der magnetischen Phasenumwandlung, sondern auch die der strukturellen Umwandlung verringert. Die Kopplung der magnetischen und strukturellen Phasenumwandlung blieb somit auch bei Nanopartikeln, die im Durchschnitt kleiner als 10 nm waren, sichtbar.

Die Chromnitrid-Nanopartikel zeigten außerdem sowohl bei der Wasserstoff- ($\eta_{\text{Onset}} = 136 \text{ mV}$; $\eta_{10} = 233 \text{ mV}$) als auch bei der Sauerstoffbildungsreaktion ($\eta_{\text{Onset}} = 320 \text{ mV}$; $\eta_{10} = 370 \text{ mV}$) eine hohe Aktivität und könnten somit für beide Schritte der elektrochemischen Wasserspaltung genutzt werden. Nach Tahir et al.^[100] sind die Chromnitrid-Nanopartikel ein exzellenter Katalysator für die elektrochemische Sauerstoffbildung aus Wasser.

Um mehr über das nach der Reaktion erhaltene hydrolyse- und sauerstoffempfindliche Zwischenprodukt zu erfahren, sollten weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Elementaranalysen, infrarotspektroskopische, EELS- und EXAFS-Untersuchungen könnten mehr Aufschluss über das erhaltene Zwischenprodukt geben. Es könnte außerdem versucht werden, das Produkt mit Ammoniak zu waschen und mittels eines an eine thermogravimetrische Analyseapparatur gekoppelten Massenspektrometers die entstehenden Gase und den Masseverlust zu untersuchen.

3.4. Vanadiumnitrid-Nanopartikel

3.4.1. Stand der Literatur

Vanadiumnitrid, $\delta\text{-VN}_{1-x}$, kristallisiert wie auch CrN im NaCl-Strukturtyp (Raumgruppe $Fm-3m$). Es existiert in einem Homogenitätsbereich mit $0,72 \leq x \leq 1,0$.^[20] Berechnungen haben gezeigt, dass $\delta\text{-VN}$ im NaCl-Strukturtyp durch Stickstoff-Fehlstellen stabilisiert wird.^[283] $\text{VN}_{1,0}$ zeigt bei 205 K eine Phasenumwandlung von der kubischen Modifikation ($Fm-3m$) zur tetragonalen Phase ($P-42m$). Kubel et al.^[284] vermuten, dass diese Phasenumwandlung durch eine elektronische Instabilität verursacht wird. Bei hohem Stickstoffgehalt wurden von Carlson et al. Vanadium-Fehlstellen beobachtet.^[285] Bei hohen Temperaturen wird die thermische Zersetzung von $\delta\text{-VN}_{1-x}$ zu $\beta\text{-V}_2\text{N}$ beobachtet. $\beta\text{-V}_2\text{N}$ kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe $P-31m$ im $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ -Strukturtyp.^[286] Es existieren außerdem einige metastabile, vanadiumreiche Phasen.^[285]

VN wird als mögliches Material für Superkondensatoren,^[287-290] als Katalysator in Solarzellen^[291] oder als Katalysator für die Dehydrierung von Propan^[292] diskutiert. Es weist eine Härte von ca. 10 GPa auf, ist somit etwas weicher als CrN und TiN^[293] und kann in Form von dünnen Schichten ebenfalls für die Erhöhung der mechanischen Härte von Werkstoffen genutzt werden.^[294]

Die Synthese von VN aus den Elementen ist bei 1200 °C möglich.^[20] VN-Einkristalle können mittels Hochdrucksynthese erhalten werden.^[293] Aus V_2O_5 kann bei hohen Temperaturen in einer Ammoniakatmosphäre VN-Pulver synthetisiert werden.^[287, 292] Durch Synthese aus Harnstoff und verschiedenen Salzen wurde nanostrukturiertes VN erhalten.^[234, 275, 291] In flüssigem Ammoniak wurde von Gyger et al. durch Ammonolyse von Vanadium(IV)-chlorid in einer flüssigkristallinen Phase mesoporöses VN erhalten. Die Reduktion von Vanadium(III)-bromid mit einer Lösung aus Kalium oder Natrium in flüssigem Ammoniak führte zu $K[V(NH)_2]$ oder $NaV(NH)_2$.^[295]

3.4.2. Synthese von Vanadiumnitrid-Nanopartikeln in flüssigem Ammoniak

Vanadiumnitrid-Nanopartikel wurden durch Reaktion von Vanadium(III)-chlorid mit Natrium in flüssigem Ammoniak hergestellt. Hierfür wurden 2,970 g (18,9 mmol, 1 Äq.) Vanadium(III)-chlorid (Merck, > 99 %) vorgelegt und ca. 60 ml Ammoniak (Linde, 5.0) bei -78 °C dazu kondensiert. Beim Kondensieren färbte sich der dunkelviolette Feststoff hellbraun. Die Farbveränderung wurde vermutlich durch die Bildung eines Ammoniakats (sechs Moleküle NH_3 pro Formeleinheit) verursacht.^[296] Im Argon-Gegenstrom wurden 1,505 g (65,4 mmol, 3,5 Äq.) Natrium (Riedel-De-Haën, 99,5 %) zugegeben. Die Suspension färbte sich sofort schwarz. Die Mischung wurde eine Stunde bei -78 °C gehalten und kontinuierlich gerührt. Um Ammoniak zu verdampfen, wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt. Der schwarzgraue Feststoff wurde 8 h im dynamischen Vakuum getrocknet. Mit einer Synthese konnten etwa 1 g des Produkts erhalten werden. Der Feststoff wurde aufgeteilt und in Quarzglasalbhampullen im Vakuum temperaturbehandelt. Die verwendeten Temperaturprogramme sind in Abbildung 45 gezeigt. Es war wichtig, dass die Temperatur insbesondere am Anfang langsam erhöht wurde, da der Druck stark anstieg. Nach der Temperaturbehandlung wurde der Feststoff mit Methanol gewaschen, um das Nebenprodukt NaCl zu entfernen.

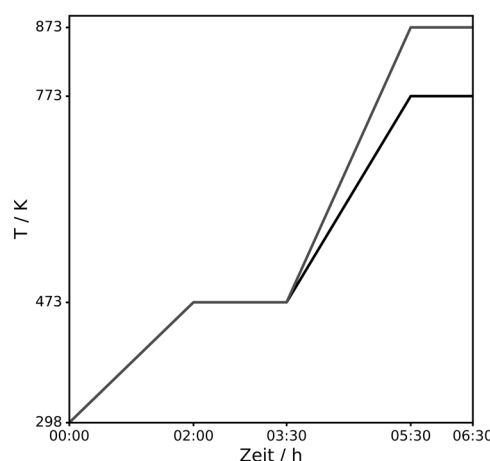


Abbildung 45: Temperaturprogramme für die Temperaturbehandlung der Vanadiumnitrid-Nanopartikel.

3.4.3. Charakterisierung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Rietveld-Anpassungen der Röntgenpulverdiffraktogramme der Vanadiumnitrid-Nanopartikel nach Temperaturbehandlung bei 773 K und 873 K sind in Abbildung 46 gezeigt. Die Reflexe konnten VN in der Raumgruppe $Fm-3m$ zugeordnet werden. Durch Erhöhung der Temperatur von 773 K auf 873 K vergrößerte sich die Kristallitgröße von 4,8(1) nm auf 12,7(5) nm.

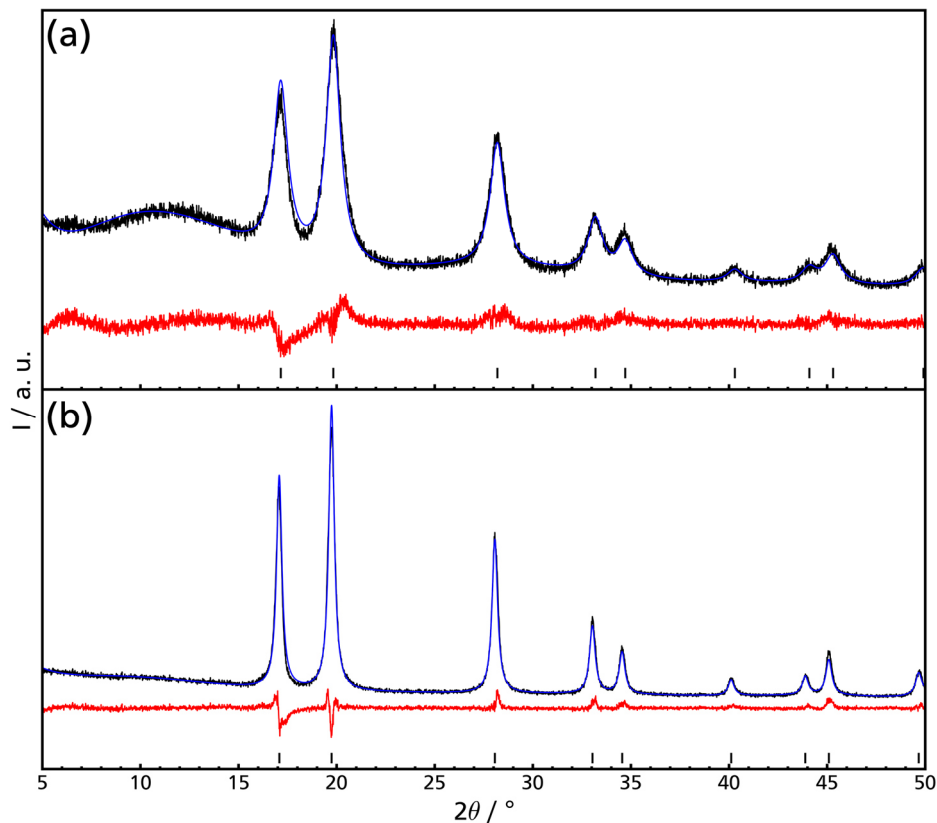


Abbildung 46: Rietveld-Anpassung des Röntgenpulverdiffraktogramms der VN-Nanopartikel nach Temperaturbehandlung bei (a) 773 K und (b) 873 K basierend auf der Struktur von VN (schwarz, $Fm-3m$)^[297] (schwarz: beobachtet, blau: berechnet, rot: Differenzkurve).

Tabelle 10: Ergebnisse der Rietveld-Anpassung der Röntgenpulverdiffraktogramme der VN-Nanopartikel nach Temperaturbehandlung bei 773 K und 873 K basierend auf der Struktur von VN ($Fm-3m$).^[297]

Phase	VN	
	$Fm-3m$	
Raumgruppe	$Fm-3m$	
Temp.-behandlung / K	773	873
Kristallitgröße (Lorentz) / nm	4,8(1)	12,7(5)
a / Å	4,1180(3)	4,13629(9)
V / Å ³	69,831(2)	70,767(5)
R_{exp}	4,49	4,22
R_{wp}	6,36	7,08
GOF	1,41	1,68

3.4.4. Charakterisierung mittels Tieftemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie

Um die Phasenumwandlung von der kubischen Raumgruppe $Fm-3m$ zur tetragonalen Raumgruppe $P-4_2m$ zu beobachten, wurden die Vanadiumnitrid-Nanopartikel nach Temperaturbehandlung bei 873 K mittels Tieftemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. In der Literatur wurde beschrieben, dass diese Phasenumwandlung bei 205 K stattfindet.^[284] Es wurden Messungen bei 298, 200, 150 und 100 K durchgeführt. Die Messung bei 100 K wurde auf den Bereich von 38 bis 53 °2 θ beschränkt, um eine zu starke Vereisung der Probe zu vermeiden. Die Tieftemperatur-Röntgenpulverdiffraktogramme sind in Abbildung 47 gezeigt. Die von Kubel et al. beschriebene Aufspaltung des (004)-Reflexes (40,2 °2 θ) sowie die Verbreiterung der (002)- und (022)-Reflexe (19,8 °2 θ und 28,1 °2 θ) konnte nicht beobachtet werden. Es ist möglich, dass die Breite der Reflexe, verursacht durch die kleine Kristallitgröße, eine Aufspaltung überdeckte. Weiterhin ist es möglich, dass die Phasenumwandlung vom Stickstoffgehalt abhängig ist und somit bei tieferen Temperaturen oder überhaupt nicht stattfindet. Die Partikelgröße hat ebenfalls einen Einfluss auf die Umwandlungstemperatur und erniedrigt sie. Es wurde jedoch nicht vermutet, dass die Phasenumwandlungstemperatur um 100 K tiefer als die des Volumenmaterials lag.

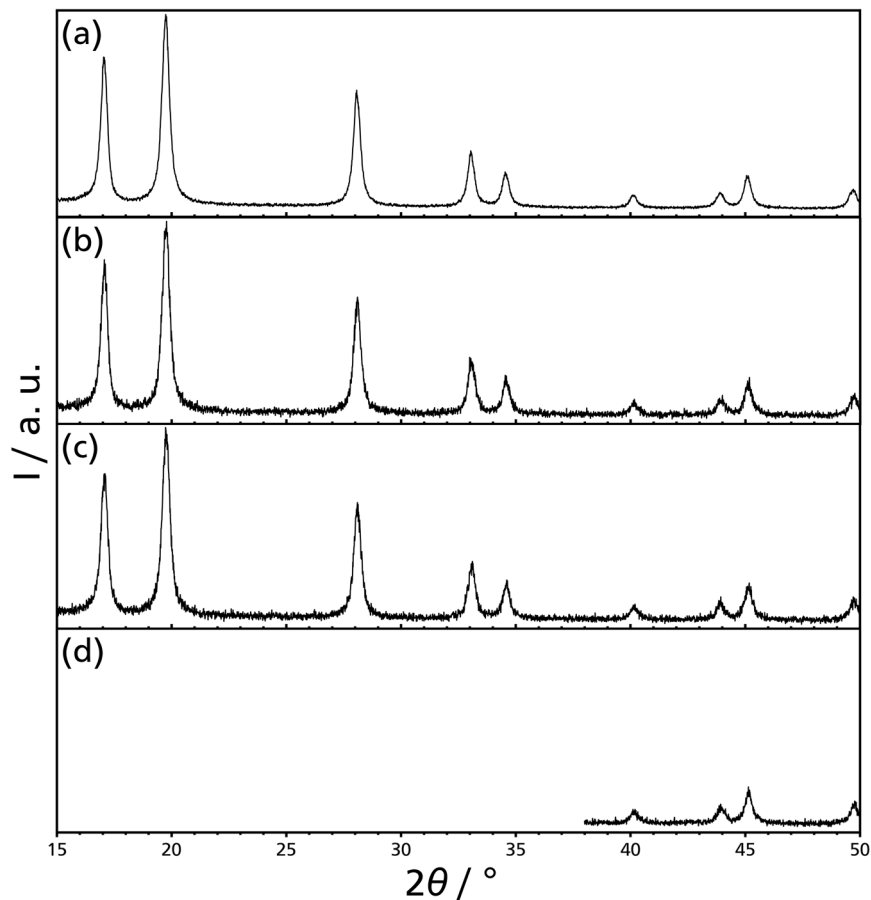


Abbildung 47: Tieftemperatur-Röntgenpulverdiffraktogramme von VN, gemessen bei (a) 298 K, (b) 200 K, (c) 150 K und (d) 100 K.

3.4.5. Ergebnisse

Vanadiumnitrid, VN, konnte mit Hilfe der Synthese in flüssigem Ammoniak phasenrein und nanoskalig erhalten werden. Da die Verbindung in vielen Punkten mit CrN vergleichbar ist, wurde angenommen, dass es sich bei der röntgenographisch bestimmten Partikelgröße (4,8(1) bzw. 12,7(5) nm) um die tatsächliche handelte, obwohl keine zusätzlichen transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen angefertigt wurden, um diese Beobachtung abzusichern.

Die erwartete Phasenumwandlung konnte mittels Tieftemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie nicht bestätigt werden. Da in der Literatur beschrieben wird, dass sie nur bei einem exakten Vanadium-zu-Stickstoff-Verhältnis von 1:1 stattfindet, ist fraglich, ob die hier untersuchten Nanopartikel die Zusammensetzung VN tatsächlich aufwiesen. Möglicherweise ist die Phasenumwandlung auch kinetisch gehemmt.

3.5. Cobalt-Nanopartikel

3.5.1. Stand der Literatur

Cobalt kristallisiert bei Raumtemperatur und Normaldruck in vier verschiedenen Modifikationen. Neben einer hexagonal- (α -Co, $P6_3/mmc$, < 695 K) und kubisch-dichtesten (β -Co, $Fm-3m$, > 695 K)^[298] Packung der Cobalt-Atome existieren eine kubisch-innenzentrierte (γ -Co) und eine β -Mn-ähnliche Struktur (ϵ -Co).^[299-301] Die Stabilität der einzelnen Modifikationen ist vor allem von der Partikelgröße abhängig.^[302] Die ϵ -Phase kann bei Nanopartikeln^[299] und die γ -Phase bei sehr dünnen Schichten^[303] gefunden werden. Bei der γ -Phase beträgt die kritische Schichtdicke weniger als 40 nm, und diese Modifikation wird vermutlich nur durch Dotierung, Defekte oder durch ein geeignetes Substrat (z.B. GaAs) stabilisiert.^[301] Der Grund für die Stabilität der hexagonal-dichtesten Modifikation ist der Ferromagnetismus von Cobalt.^[304] Bei höheren Temperaturen sinkt der magnetische Anteil und die kubisch-dichteste Modifikation wird somit stabiler. Insbesondere bei Nanopartikeln treten häufig Stapelfehler auf, bei denen sich die kubisch- und die hexagonal-dichteste Packung abwechseln.^[78, 305] Das Phasendiagramm von Cobalt wurde bereits 1998 bis zu 100 GPa und 3000 K untersucht.^[306] Torichio et al. untersuchten die Strukturen und die magnetischen Eigenschaften von Cobalt bei tiefen Temperaturen bis 160 GPa.^[307]

Elementares Cobalt wird nur selten in industriellen Anwendungen genutzt. Meist wird es in Form von Legierungen verwendet. Ein Beispiel hierfür ist SmCo₅, welches, nach Nd₂Fe₁₄B, das am zweithäufigsten für Permanentmagnete verwendete Material ist. Ein Grund für die seltenere Nutzung von Cobalt-basierten Permanentmagneten ist der hohe Rohstoffpreis. In der Katalyse werden Cobalt-Nanopartikel bei verschiedensten Prozessen verwendet.^[308-311]

Für die Anwendung als Permanentmagnet wird die hexagonal-dichteste Modifikation bevorzugt, da sie eine höhere magnetische Anisotropie als die kubisch-dichteste Modifikation aufweist. Beide Modifikationen sind im Vergleich zu anderen ferromagnetischen Materialien, welche als Permanentmagnete verwendet werden, als weichmagnetisch zu bezeichnen.

ϵ -Cobalt-Nanopartikel sind ferromagnetisch und zeigen eine niedrige Koerzitivfeldstärke.^[300] Wenn sie monodispers sind, können sie sich zu geordneten 2D- oder 3D-Superstrukturen zusammenlagern. Solche Superstrukturen sind insbesondere für die magnetische Datenspeicherung interessant.^[10] Aufgrund der niedrigen Koerzitivfeldstärke von Cobalt sollte allerdings ein zweites Metall hinzugefügt werden, um die Anisotropie zu steigern (z.B. CoPt).^[300]

Für die Synthese von Cobalt-Nanopartikeln gibt es viele verschiedene Ansätze. ϵ -Cobalt-Nanopartikel können beispielsweise durch thermische Zersetzung von $\text{Co}(\text{CO})_8$ in Toluol mit Zusatz von Trioctylphosphanoxid (TOPO) erhalten werden. Ohne den Zusatz von TOPO wird Cobalt in der kubisch-dichtesten Modifikation erhalten.^[299] Sun und Murray konnten durch Reduktion von Cobalt(II)-chlorid mit Lithiumtriethylborhydrid in Tetrahydrofuran ϵ -Cobalt-Nanopartikel synthetisieren, welche durch Erhitzen auf 573 K quantitativ in die hexagonal-dichteste Modifikation umgewandelt wurden.^[300] Durch Synthese in inversen Mizellen können hexagonal-dichtest gepackte Cobalt-Nanopartikel, welche an der Oberfläche durch eine Dodecansäure-Schicht vor Oxidation geschützt sind, erhalten werden.^[312] Kubisch-flächenzentriert-kristallisierende Cobalt-Nanopartikel wurden mittels Gasphasensynthese aus Cobalt-2-ethylhexanoat hergestellt.^[313] Sehr kleine Partikel, bestehend aus wenigen Atomen, können beispielsweise mittels MBE abgeschieden werden.^[314]

In flüssigem Ammoniak wurde Cobalt von Watt et al. aus Co_2O_3 und CoO (1942^[136]), CoBr_2 (1952^[142]) und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{I}]\text{I}_2$ (1959^[147]) hergestellt. Das erhaltene Pulver war pyrophor, was auf eine kleine Partikelgröße schließen lässt. Aufgrund der damaligen technischen Möglichkeiten konnte aber die Partikelgröße nicht bestimmt werden. In früheren Arbeiten wurden bereits Cobalt-Nanopartikel, welche allerdings durch CoO verunreinigt waren, durch Reduktion von CoI_2 mit Natrium in flüssigem Ammoniak erhalten.^[315]

Die meistgenutzten Permanentmagnet-Materialien sind $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ und SmCo_5 bzw. $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$.^[1, 316] *Bottom up*-Synthesen in Lösungsmitteln für metallische, sauerstofffreie Verbindungen von Seltenerd- und Übergangsmetallen sind bislang nicht bekannt. Insbesondere die Synthese von Nanopartikeln dieser Stoffe ist aufgrund der Abhängigkeit der Koerzitivfeldstärke von der Partikelgröße von besonderem Interesse. Gadolinium-Nanopartikel können in THF durch Reduktion von GdCl_3 mit Lithiumnaphthalid hergestellt werden.^[126] Es existiert außerdem eine Synthesevorschrift für Pt_3Y durch Reduktion der Metallhalogenide in einer Schmelze aus

MEt₃BH mit M = Na, K.^[317] Hier ist jedoch die Verunreinigung der Produkte mit Sauerstoff zu beobachten. Die reduktive Umgebung von Alkalimetalllösungen in flüssigem Ammoniak und die Löslichkeit der Seltenerdmetalle Ytterbium und Europium macht weitere Reaktionswege, welche zu Seltenerd-Übergangsmetall-Verbindungen führen könnten, denkbar. Von Imamura et al. wurde die feine Verteilung von Ytterbium und Europium auf Cobalt oder Nickel durch Lösen der Seltenerdmetalle in flüssigem Ammoniak für katalytische Anwendungen beschrieben.^[318]

Sm₂Co₁₇ hat bei Raumtemperatur eine Anisotropiefeldstärke (H_A) von 88 kA·cm⁻¹.^[319] Für die anderen Seltenerdverbindungen des Typs R₂Co₁₇ ist sie um ca. eine Größenordnung kleiner. Yb₂Co₁₇ zeigt eine Curie-Temperatur von 1168 K, eine Sättigungsmagnetisierung von 20,46 μ_B /Formeleinheit bei 4,2 K und eine Anisotropiefeldstärke von 19 kA·cm⁻¹ bei 298 K.^[320] Durch eine partielle Substitution von Cobalt durch Mangan oder Eisen konnte eine Verbesserung der magnetischen Eigenschaften erzielt werden.^[320-322] Neben der Synthese von intermetallischen Samarium-Cobalt-Verbindungen ist daher auch die Synthese von Ytterbium-Cobalt-Verbindungen interessant. Im System Co-Yb existieren außerdem noch die Phasen YbCo₂^[323-325] und YbCo₃,^[325] welche jedoch nicht für Anwendungen als Permanentmagnete interessant sind.

3.5.2. Synthese von Cobalt-Nanopartikeln in flüssigem Ammoniak

Cobalt-Nanopartikel wurden durch Reaktion von Cobalt(II)-chlorid mit Natrium in flüssigem Ammoniak hergestellt. Hierfür wurden 4,401 g (33,9 mmol, 1 Äq.) Cobalt(II)-chlorid (Alfa Aesar, > 99 %) vorgelegt und ca. 80 ml Ammoniak (Linde, 5.0) bei -78 °C dazu kondensiert. Beim Kondensieren färbte sich der hellblaue Feststoff erst weiß, dann hellbraun. Die Farbveränderung wurde vermutlich durch die Bildung verschiedener Ammoniakate (vierzehn, sechs, zwei oder ein Molekül NH₃ pro Formeleinheit)^[109, 277] verursacht. Im Argon-Gegenstrom wurden 1,650 g (71,7 mmol, 2,1 Äq.) Natrium (Riedel-De-Haën, 99,5 %) zugegeben. Die Suspension färbte sich sofort schwarz. Die Mischung wurde 1 h bei -78 °C gehalten und alle 20 Minuten je eine Minute aus dem Kältebad genommen, um sie zu rühren. Um Ammoniak zu verdampfen, wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt. Der schwarzgraue Feststoff wurde 8 h im dynamischen Vakuum getrocknet. Mit einer Synthese konnten etwa 1 g des Produkts erhalten werden. Der Feststoff wurde aufgeteilt und in Quarzglasalbhampullen im Vakuum temperaturbehandelt. Das für die Temperaturbehandlung verwendete Temperaturprofil ist in Abbildung 48 gezeigt. Nach der Temperaturbehandlung wurde der Feststoff mit Methanol gewaschen, um das Nebenprodukt NaCl zu entfernen.

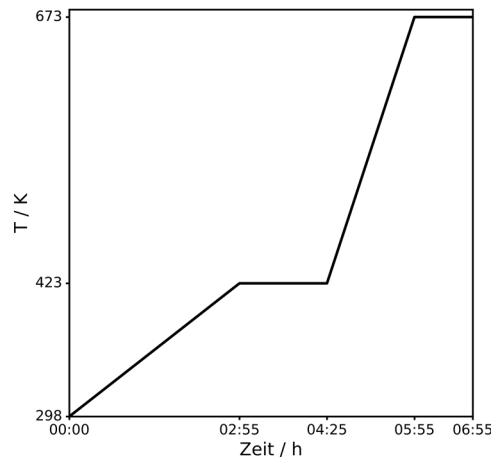


Abbildung 48: Temperaturbehandlung der Cobalt-Nanopartikel.

3.5.3. Charakterisierung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Untersuchung der Cobalt-Nanopartikel mittels Röntgenpulverdiffraktometrie zeigte zugleich Reflexe der kubisch- und der hexagonal-dichtesten Modifikation von Cobalt. Manche Reflexe waren allerdings asymmetrisch oder verbreitert. Dies wurde vermutlich durch Stapelfehler verursacht. Es war daher nicht möglich, mittels Rietveld-Anpassung die Kristallitgröße zu bestimmen.

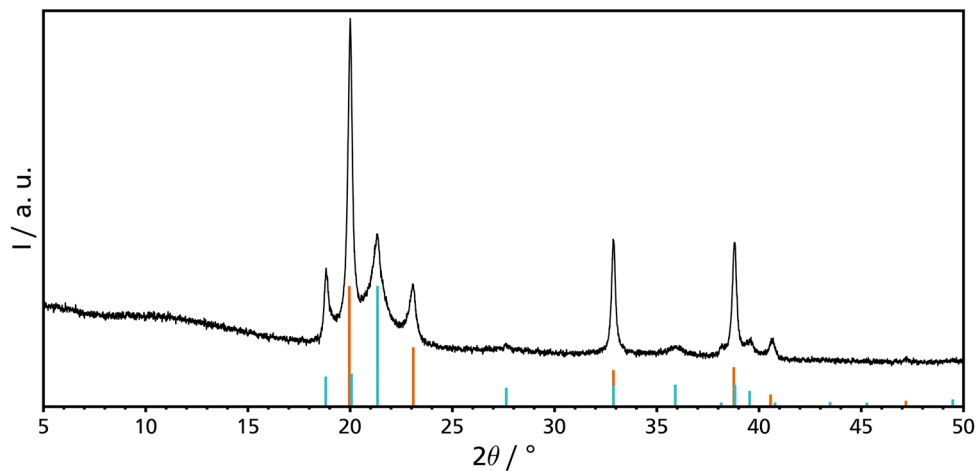


Abbildung 49: Röntgenpulverdiffraktogramm der Cobalt-Nanopartikel und Vergleich mit den Literaturdaten von Cobalt ($Fm\bar{3}m$, orange)^[302] und Cobalt ($P6_3/mmc$, blau)^[326].

3.5.4. Charakterisierung mittels Transmissionselektronenmikroskopie

Im Transmissionselektronenmikroskop konnten nach Temperaturbehandlung bei 673 K Cobalt-Nanopartikel mit einer Größe von 36 ± 18 nm beobachtet werden. Hierfür wurde der Durchmesser von 174 Partikeln gemessen. In Abbildung 50 sind zwei für die Probe repräsentative Agglomerate zu sehen. Die Verteilung der Partikelgrößen ist in Abbildung 51 gezeigt. Die Größenverteilung war breit und bimodal. Außerdem konnten Partikel mit und ohne Stapelfehler beobachtet werden. Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie war nur Cobalt zu erkennen.

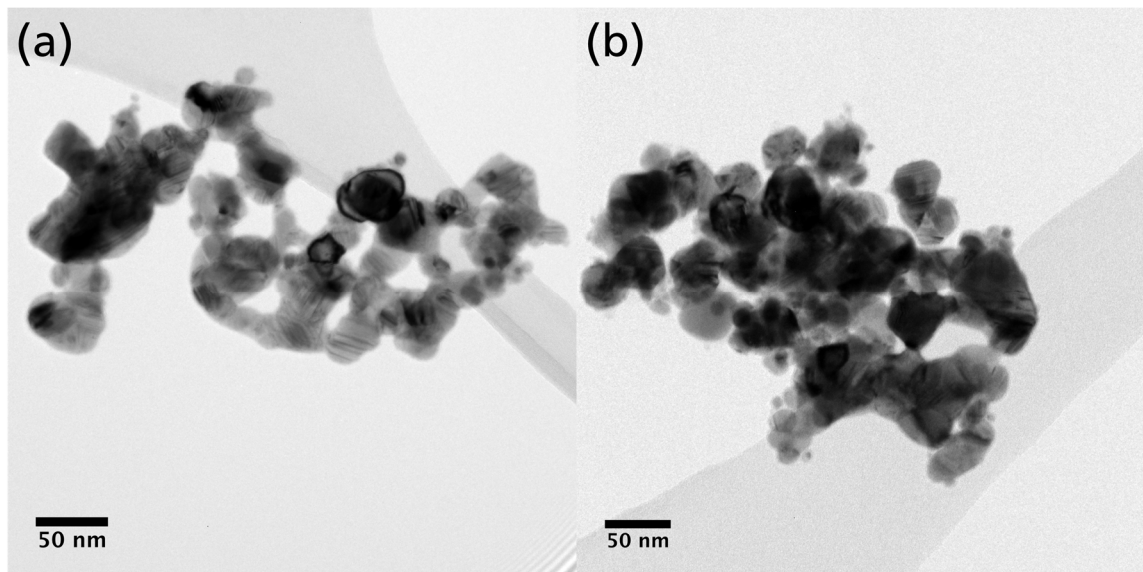


Abbildung 50: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von zwei repräsentativen Agglomeraten der Co-Nanopartikel nach Temperaturbehandlung bei 673 K.

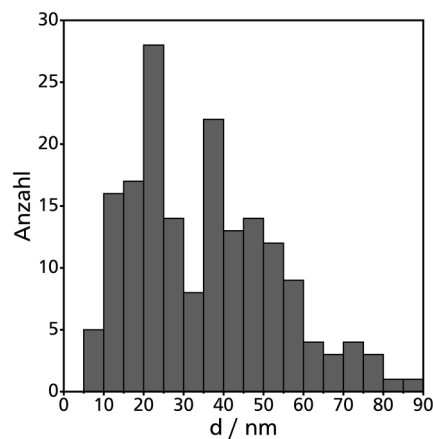


Abbildung 51: Partikelgrößenverteilung nach Auswertung von TEM-Aufnahmen der Co-Nanopartikel.

Abbildung 52 zeigt Hellfeld- (a) und HAADF-Aufnahmen (b) eines Agglomerats. In der HAADF-Aufnahme können Kristallite gleicher kristallographischer Ausrichtung gesehen werden. Weiterhin konnte anhand der Streifen auf einzelnen Partikeln erkannt werden, dass Stapelfehler vorlagen. Elektronenbeugung (c) wurde im in (a) durch „DP“ markierten Bereich durchgeführt. Die (111)- und (311)/(222)-Beugungsringe der kubischen Modifikation des Cobalts sind markiert. Die markierten Streifen im Beugungsbild deuteten ebenfalls auf Stapelfehler hin. Die Auswertung der Elektronenbeugung (d) zeigt Reflexe der kubischen ($Fm-3m$) und hexagonalen ($P6_3/mmc$) Modifikation des Cobalts.

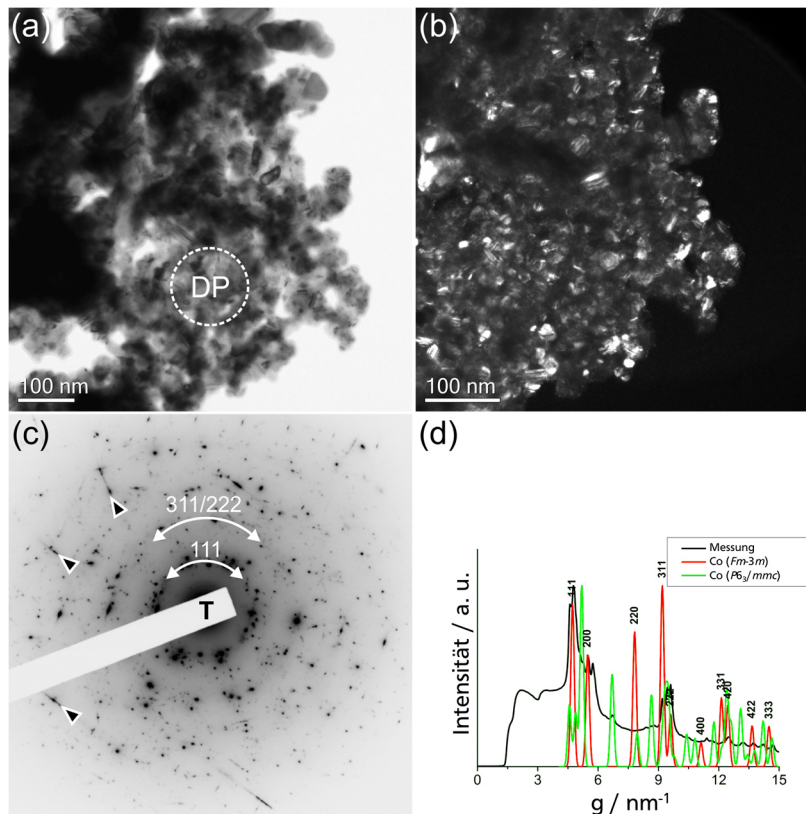


Abbildung 52: (a) Hellfeld- und (b) HAADF-Aufnahme eines Agglomerats der Cobalt-Nanopartikel nach Temperaturbehandlung bei 673 K. (c) Beugungsmuster des in (a) durch „DP“ markierten Bereichs. (d) Auswertung des Beugungsmusters und Vergleich mit den Literaturdaten von Cobalt ($Fm-3m$,^[302] $P6_3/mmc$ ^[326]).

3.5.5. Umsetzung von Cobalt-Nanopartikeln mit Ytterbium in flüssigem Ammoniak

500 mg (8,5 mmol, 1 Äq.) der in Abschnitt 3.5.2 hergestellten Cobalt-Nanopartikel wurden zusammen mit 135 mg (0,8 mmol, 0,09 Äq.) Ytterbium (Smart Elements, 99,99) vorgelegt und 20 ml Ammoniak bei -78°C dazu kondensiert. Die Mischung wurde drei Stunden bei -78°C gehalten und kontinuierlich gerührt. Die Lösung blieb während der gesamten Zeit blau. Um Ammoniak zu verdampfen, wurde die Mischung dann auf Raumtemperatur erwärmt. Der Feststoff wurde acht Stunden im dynamischen Vakuum getrocknet. Ein Teil des Pulvers wurde im dynamischen Vakuum innerhalb einer Stunde auf 773 K erhitzt und eine Stunde bei 773 K gehalten.

3.5.6. Charakterisierung von Cobalt-(Ytterbium)-Partikeln mittels Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Cobalt-(Ytterbium)-Partikel wurden vor (Abbildung 53 (a)) und nach der Temperaturbehandlung bei 773 K (Abbildung 53 (b)) mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Vor der Temperaturbehandlung zeigten sich nur die Reflexe der beiden Cobalt-Modifikationen, welche bereits vor der Umsetzung mit Ytterbium beobachtet worden waren. Die Probe erschien allerdings weniger kristallin und es war das Vorhandensein mindestens

einer amorphen Nebenphase zu vermuten. Nach der Temperaturbehandlung bei 773 K waren die Reflexe von YbN zu erkennen.

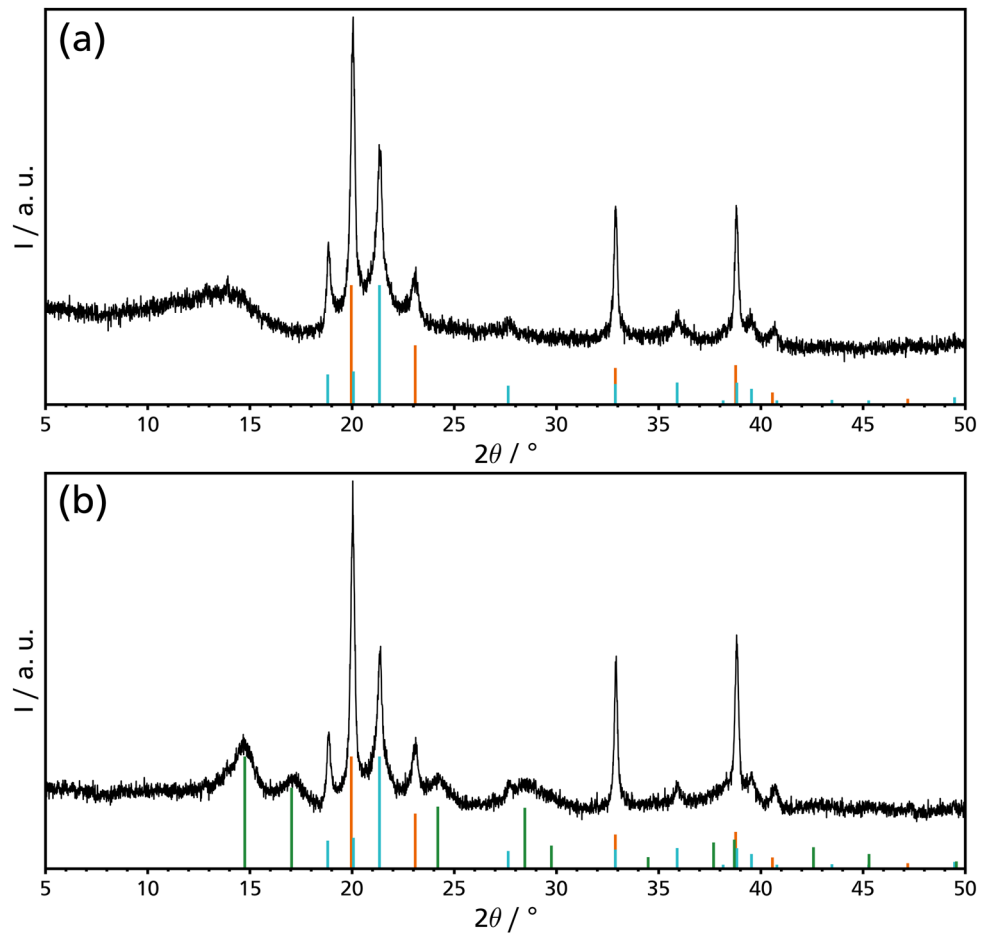


Abbildung 53: Röntgenpulverdiffraktogramme der Cobalt-(Ytterbium)-Nanopartikel (a) vor und (b) nach Temperaturbehandlung bei 773 K und Vergleich mit den Literaturdaten von Cobalt ($Fm\bar{3}m$, orange),^[302] Cobalt ($P6_3/mmc$, blau)^[326] und YbN (grün)^[327].

3.5.7. Magnetische Charakterisierung

Die Magnetisierung der Cobalt- und Cobalt-(Ytterbium)-Partikel wurde in Abhängigkeit des externen Magnetfelds bei 300 K und 5 K gemessen (Abbildung 54). Bei 5 K und bei 300 K war für beide Proben weichmagnetisches Verhalten zu beobachten. Die Sättigungsmagnetisierung der Cobalt-Nanopartikel betrug bei 5 K 157 emu/g ($1,66 \mu_B/\text{Co}$). Weiterhin wurde durch Vergleich der Messungen der Cobalt- und Cobalt-(Ytterbium)-Partikel ersichtlich, dass die Sättigungsmagnetisierung pro Masse durch Zusatz von Ytterbium deutlich absank.

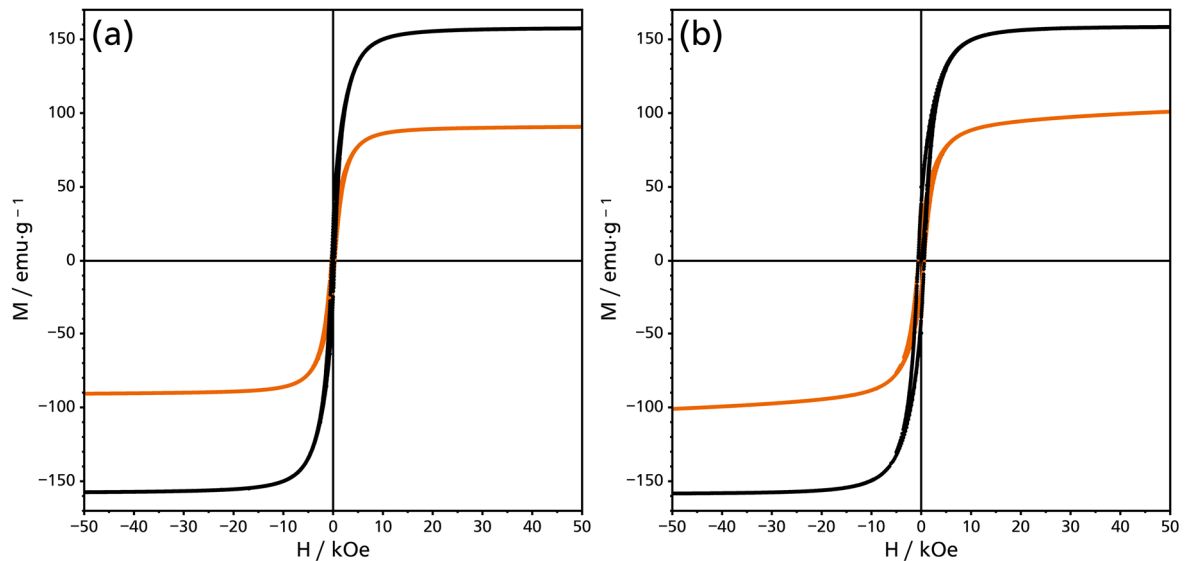


Abbildung 54: Magnetisierung in Abhängigkeit des externen Magnetfelds der Co- (schwarz) und Co-(Yb)-Partikel (orange) gemessen bei (a) 300 K und (b) 5 K.

In Abbildung 55 ist die normalisierte Magnetisierung in Abhängigkeit des externen Magnetfelds bei 5 K gezeigt. Die Auftragung zeigte, dass die Koerzitivfeldstärke durch Zusatz des Ytterbiums etwas kleiner wurde.

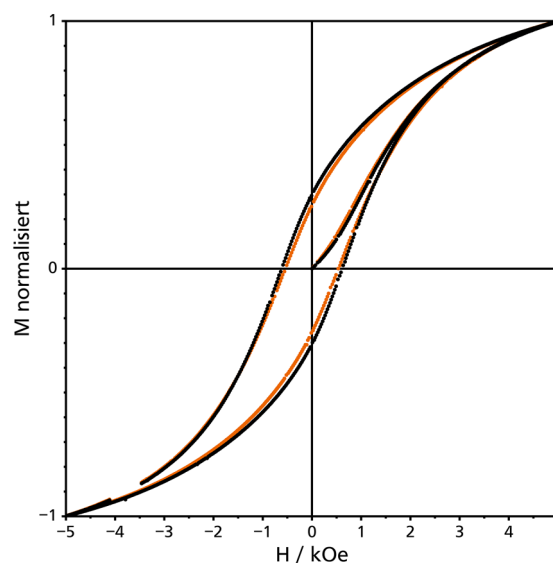


Abbildung 55: Normalisierte Magnetisierung in Abhängigkeit des externen Magnetfelds der Co- (schwarz) und Co-(Yb)-Partikel (orange) gemessen bei 5 K.

3.5.8. Ergebnisse

Die röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchung der Cobalt-Nanopartikel lieferte Hinweise auf Phasen mit Stapelfehlern neben Partikeln mit hexagonal- und kubisch-dichtest gepackten Atomen. Das Röntgenpulverdiffraktogramm ließ sich daher nur unzureichend mittels Rietveld-Methode anpassen. Dies bestätigte sich durch die transmissionselektronenmikroskopische Analyse. Neben wenigen Partikeln, welche ausschließlich aus hexagonal-dichtest gepacktem Cobalt bestanden, konnten größtenteils Partikel mit Stapelfehlern beobachtet werden. Die Bildung von Stapelfehlern in nanoskaligem Cobalt wurde in der Literatur bereits beschrieben und könnte für katalytische Anwendungen interessant sein.^[78, 305]

Die Cobalt-Nanopartikel zeigten bei der Messung der Magnetisierung in Abhängigkeit des externen Magnetfelds weichmagnetisches Verhalten. Die Sättigungsmagnetisierung der Cobalt-Nanopartikel betrug bei 5 K 157 emu/g ($1,66 \mu_B/\text{Co}$) und war somit vergleichbar mit der in der Literatur für Cobalt-Nanopartikel beschriebenen Sättigungsmagnetisierung von 149 emu/g.^[328] Für Cobalt als Volumenmaterial wurde in der Literatur eine Sättigungsmagnetisierung von 165 emu/g^[329] bzw. 175 emu/g^[330] für die kubische Modifikation und 162 emu/g^[330] für die hexagonale Modifikation beschrieben. Es ist somit zu vermuten, dass die Cobalt-Nanopartikel keine Verunreinigungen enthielten, da diese die Sättigungsmagnetisierung stark abgesenkt hätten.

Das Ziel der Umsetzung der Cobalt-Nanopartikel mit Ytterbium in flüssigem Ammoniak war die feine Verteilung von Ytterbium auf der Oberfläche der Cobalt-Nanopartikel. In der Literatur wurde diese Vorgehensweise bereits beschrieben.^[318] Durch Erhitzen sollte dann eine Legierung von Cobalt und Ytterbium realisiert werden, welche eine Verbesserung der magnetischen Eigenschaften im Vergleich zu Cobalt bewirken würde.^[320] Die Umsetzung führte allerdings lediglich zur Bildung einer Ytterbiumnitrid-Phase. Vermutlich entstand $\text{Yb}(\text{NH}_3)_6$,^[115] welches sich thermisch zu YbN zersetzte. Im Röntgenpulverdiffraktogramm (Abschnitt 3.5.6) konnten vor der Temperaturbehandlung nur die Reflexe der kubischen und der hexagonalen Cobalt-Phasen und ein amorpher Anteil, welcher vor der Reaktion nicht vorhanden war, erkannt werden. Im Vergleich zum Röntgenpulverdiffraktogramm der Partikel vor der Reaktion erschien die Probe weniger kristallin. Nach der Temperaturbehandlung waren die beiden Cobalt-Phasen und breite Reflexe von YbN erkennbar. Im Vergleich der magnetischen Messungen (Abschnitt 3.5.7) der Cobalt-Nanopartikel mit den Cobalt-(Ytterbium)-Nanopartikeln wurde eine niedrigere Sättigungsmagnetisierung erreicht und die Koerzitivfeldstärke sank sogar leicht. Es war daher auszuschließen, dass sich eine hartmagnetische Legierung aus Cobalt und Ytterbium bildete.

Aufgrund der guten katalytischen Eigenschaften von Cobalt^[308-311] und der Seltenerdmetallnitride^[331-332] wären die Partikel für katalytische Untersuchungen interessant.^[318]

3.6. Umsetzungen im Einschlussrohr unter Druck

3.6.1. Stand der Literatur

Wie bereits in Abschnitt 3.5.1 beschrieben, ist die *Bottom up*-Synthese von intermetallischen Samarium-Cobalt-Verbindungen ein Forschungsfeld, welches bislang unzureichend untersucht ist. Eine mögliche Syntheseroute stellt die Synthese in flüssigem Ammoniak dar. Die Reaktions- und Kristallisationsgeschwindigkeiten bei Normaldruck sind allerdings aufgrund der tiefen Temperaturen stark gehemmt. Um die Reaktion bei Raumtemperatur oder 40 °C durchführen zu können, wurden Bombenrohre verwendet. Die experimentellen Besonderheiten dieser Syntheseart sind in Abschnitt 2.7 beschrieben.

Über die Reaktionen von Lanthanoiden in flüssigem Ammoniak ist allgemein wenig bekannt. Ausnahmen stellen Europium und Ytterbium dar, da sie in Ammoniak löslich sind. Von Jacobs und Kistrup wurden die Darstellung und Kristallstrukturen von $K_3Sm(NH_2)_6$, $KSm_2(NH_2)_7$ und $Sm(NH_2)_3$ aus Samarium und Kalium in flüssigem Ammoniak bei einem Druck von 2000 bis 5000 bar und einer Temperatur von 130-220 °C beschrieben.^[157] Müller untersuchte die Reaktionen und Kristallstrukturen einiger Verbindungen der Seltenerdmetalle in flüssigem Ammoniak.^[156]

3.6.2. Untersuchungen zur Bildung von Ammoniakaten

Um die Identifizierung von Nebenprodukten zu erleichtern, wurden Versuche zur Bildung von Ammoniakaten der Metallsalze bei Raumtemperatur durchgeführt. Für Cobalt(II)-chlorid und -bromid ist die Existenz der Verbindungen $Co(NH_3)_6Br_2$,^[333] $Co(NH_3)_6Cl_2$,^[334] $Co(NH_3)_2Cl_2$ ^[335] in der Literatur experimentell bestätigt. Die Ammoniakate von Seltenerdhalogeniden sind bislang unzureichend untersucht. Von $SmBr_3$ sind keine Ammoniakate bekannt. Lediglich zu $SmCl_3$ gibt es einen Bericht aus dem Jahr 1905, in welchem $SmCl_3 \cdot x NH_3$ (mit $x = 1; 2; 3; 4; 5; 8; 9,5; 11,5$) beschrieben werden.^[336] Klemm und Rockstroh beschreiben die Anlagerung von 13; 8; 5; 4; 2,67; 2 und 1 Ammoniak-Molekülen an $SmCl_3$.^[337] Bei tieferen Temperaturen lagert die Verbindung mehr Ammoniak an. Für $SmCl_2$ wird ein Ammoniakat mit acht Ammoniak-Molekülen beschrieben,^[337] es kommt jedoch zur Ammonolyse. Bei den beschriebenen Arbeiten handelt es sich lediglich um tensimetrische Studien. Die Kristallstrukturen der Ammoniakate sind nicht bekannt.

Die Metallsalze wurden im Bombenrohr vorgelegt und mit kondensiertem Ammoniak versetzt (Tabelle 11). Weißgelbes Samarium(III)-bromid färbte sich dabei weiß (Abbildung 56 (a)).

Beim Erwärmen auf Raumtemperatur war keine weitere Farbveränderung zu beobachten. Grünes Cobalt(II)-bromid färbte sich bei der Kondensation von Ammoniak weiß. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur lag der Feststoff als rosa Pulver vor (Abbildung 56 (b)). Bei der Mischung von Cobalt(II)- und Samarium(III)-bromid zeigte sich nach sechs Monaten die Trennung eines weißem von einem rosa Pulver, welche möglicherweise eine beginnende Kristallisation anzeigte (Abbildung 56 (c)). Hellblaues Cobalt(II)-chlorid erfuhr bei Kontakt mit Ammoniak einen Farbverlauf (Abbildung 56 (d)) von hellblau zu weiß, grau und schließlich blassrosa (Abbildung 56 (e)).

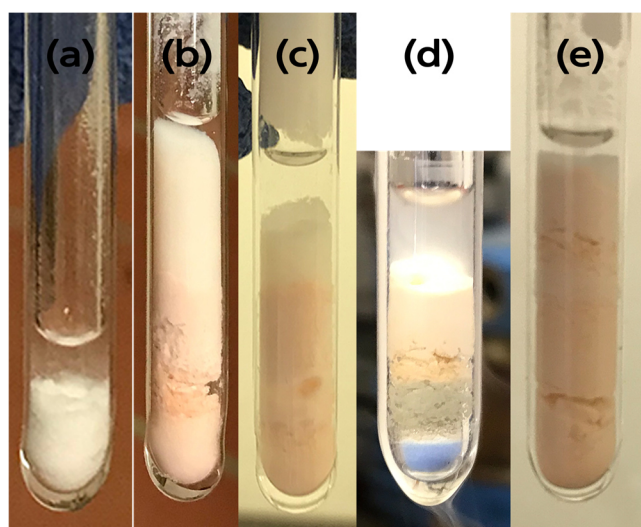


Abbildung 56: (a) Samarium(III)-bromid, (b) Cobalt(II)-bromid und (c) Samarium(III)- und Cobalt(II)-bromid in flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur sowie Cobalt(II)-chlorid (d) während des Kondensierens von Ammoniak bei -78 °C und (e) bei Raumtemperatur.

Tabelle 11: Übersicht über die Untersuchungen zur Bildung von Ammoniakaten im Bombenrohr.

Versuchsnr.	Edukte	m / mg	n / mmol	Versuchsdauer
AMZ_112	SmBr ₃	51	0,13	106 Tage
AMZ_113	CoBr ₂	143	0,66	seit 29.08.2018
AMZ_114	SmBr ₃	50	0,13	seit 29.08.2018
	CoBr ₂	140	0,64	
AMZ_137	CoCl ₂	114	0,88	seit 09.04.2019

Das Bombenrohr, welches SmBr₃ enthielt, wurde unter Schutzgas geöffnet und im dynamischen Vakuum getrocknet. Die Röntgenpulverdiffraktogramme des Pulvers vor und nach Lagerung im Bombenrohr sind in Abbildung 57 gezeigt. Nach Behandlung im Bombenrohr lag ein größtenteils amorphes Pulver vor. Möglicherweise entstand unter Druck ein Ammoniakat, welches im Vakuum wieder zerfiel, oder die Kristallisation war nicht abgeschlossen. Die anderen Ampullen wurden noch nicht geöffnet, um eine mögliche Bildung von Einkristallen abzuwarten und die Strukturaufklärung zu erleichtern.

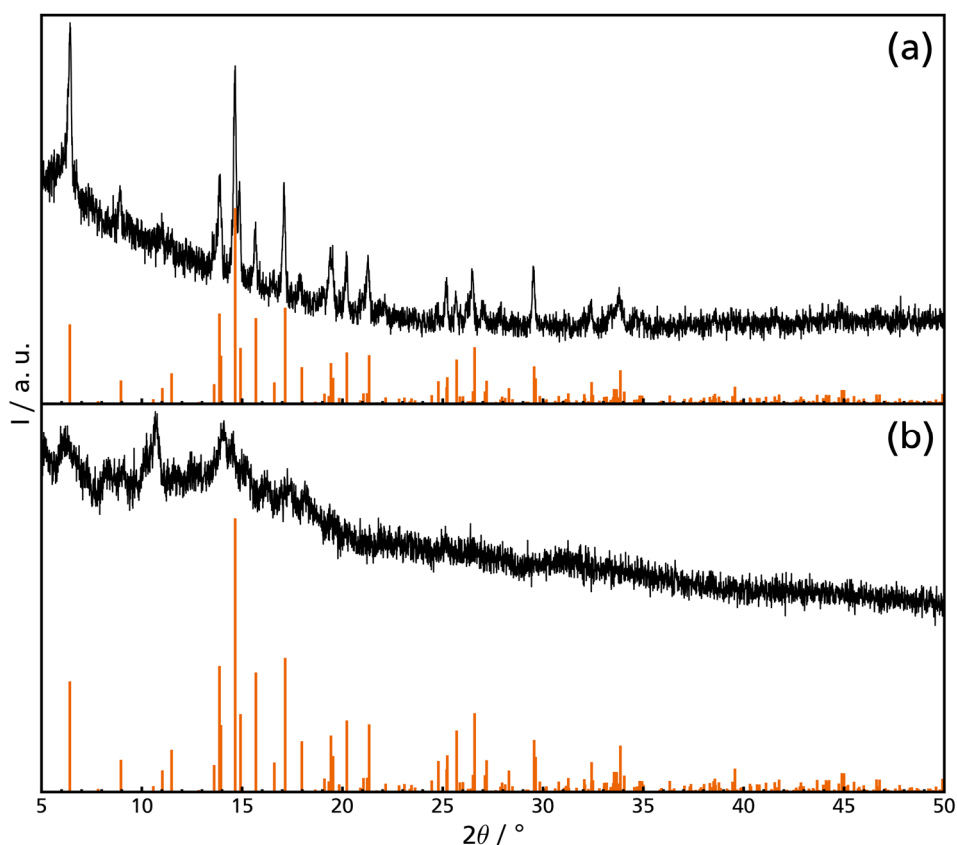


Abbildung 57: Röntgenpulverdiffraktogramm von Samarium(III)-bromid (a) vor und (b) nach Lagerung im Bombenrohr mit flüssigem Ammoniak (AMZ_112) und Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{SmBr}_3^{[338]}$ (orange).

3.6.3. Untersuchungen zur Löslichkeit von Samarium

Um zu überprüfen, ob Samarium in flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur löslich ist, wurden Samarium-Stücke und Samarium-Pulver in Bombenrohren vorgelegt und Ammoniak kondensiert (Tabelle 12). Auch nach mehreren Monaten bei Raumtemperatur zeigte sich allerdings keine Blaufärbung oder Reaktion.

Tabelle 12: Übersicht über die Untersuchungen zur Löslichkeit von Samarium im Bombenrohr.

Versuchsnr.	Edukte	m / mg	n / mmol	Versuchsdauer
AMZ_121	Sm-Stücke	52	0,35	seit 21.12.2018
AMZ_130	Sm-Pulver	55	0,37	seit 04.04.2019

3.6.4. Untersuchungen zur Reduktion von Cobalt(II)-halogeniden mit Seltenerdmetallen

Um die Reduktion von Cobalt(II)-halogeniden mit Seltenerdmetallen zu untersuchen, wurden verschiedene Mengen Cobalt(II)-bromid oder Cobalt(II)-chlorid zusammen mit Samarium-Stücken oder -Pulver vorgelegt (Tabelle 13). Das Samarium-Pulver wurde vorher in einer Kugelmühle hergestellt und war grobkörnig. Beim Kondensieren von Ammoniak zeigte sich neben der Bildung von verschiedenen Ammoniakten keine weitere Reaktion. Nach Erwärmen der Ampullen auf Raumtemperatur zeigten sich erste graue Verfärbungen an der Grenzfläche der Flüssigkeit zu den Samarium-Partikeln (Abbildung 58 (a) und (d)). Eine der Ampullen

wurde bei 40 °C gelagert (Tabelle 13, Versuch AMZ_82). Wurden Samarium-Stücke verwendet, war die Reaktion sehr langsam. Es entstand ein schwarzer, magnetischer Feststoff (Abbildung 58 (b) und (e)). Eine vollständige Reduktion des Cobalt(II)-halogenids war auch nach sechs Monaten nicht zu erkennen (Abbildung 58 (c)). Wurde Samarium-Pulver verwendet, konnte eine vollständige Reaktion bereits nach ca. einem Monat beobachtet werden (Abbildung 58 (f)). Aufgrund der unterschiedlichen Durchmischungsverhältnisse in den Bombenrohren variierten die Reaktionszeiten stark.

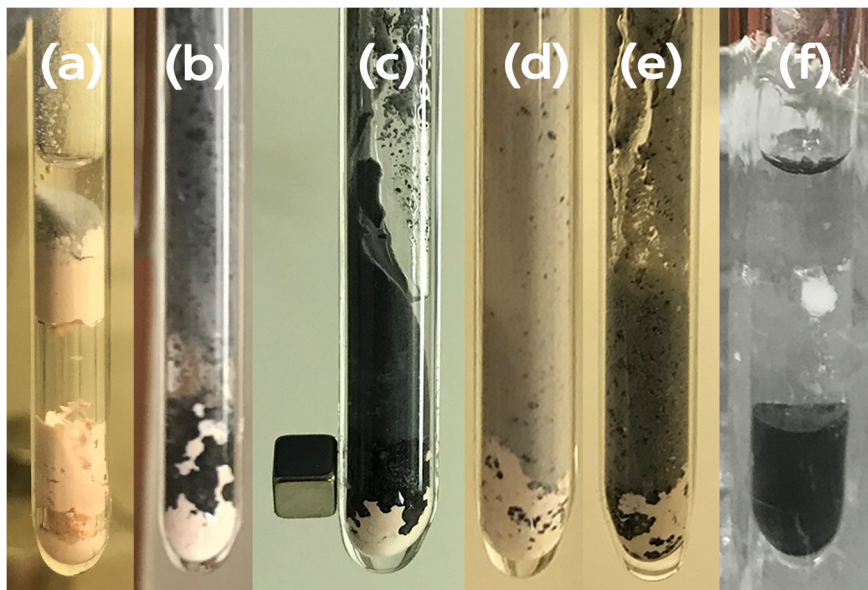


Abbildung 58: Reaktionsverlauf der Reduktion von Cobalt(II)-halogeniden mit (a)-(c) Samarium-Stücken und (d)-(f) Samarium-Pulver.

Bei einer Variation des Versuchs wurde Cobalt(II)-bromid zusammen mit Samarium-Stücken und Natrium vorgelegt (Tabelle 13, Versuch AMZ_119). Beim Kondensieren von Ammoniak färbte sich der Feststoff sofort schwarz. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur war eine blaue Färbung der Lösung zu erkennen. Nach acht Stunden hatte sich die Lösung vollständig entfärbt und es lag ein schwarzer Feststoff vor (Abbildung 59 (a)). Die Samarium-Stücke waren nach sechs Monaten noch erkennbar.

In einem weiteren Versuch wurde Cobalt(II)-chlorid zusammen mit Ytterbium vorgelegt (Tabelle 13, Versuch AMZ_134). Beim Kondensieren von Ammoniak färbte sich der Feststoff sofort schwarz (Abbildung 59 (b)). Nach drei Monaten bei Raumtemperatur war die Reaktion noch nicht abgeschlossen. Möglicherweise war die Ammoniak-Menge nicht ausreichend.

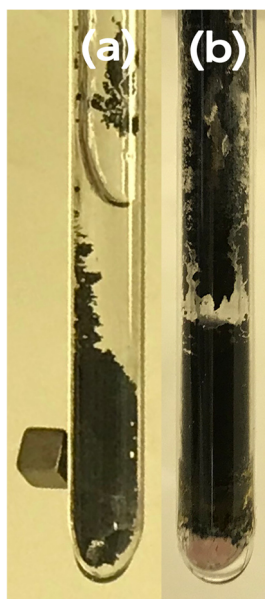


Abbildung 59: Produkte der Reduktion von (a) Cobalt(II)-bromid mit Samarium und Natrium und (b) Cobalt(II)-chlorid mit Ytterbium.

Tabelle 13: Übersicht über die Untersuchungen zur Reduktion von Cobalt(II)-halogeniden mit Seltenerdmetallen im Bombenrohr.

Versuchsnr.	Edukte	m / mg	n / mmol	Versuchsdauer
AMZ_82	CoBr ₂	369	1,69	127 Tage
	Sm-Stücke	562	3,74	
AMZ_116	CoBr ₂	152	0,69	seit 13.12.2018
	Sm-Stücke	226	1,50	
AMZ_119	CoBr ₂	148	0,68	seit 20.12.2018
	Sm-Stücke	32	0,21	
	Na	44	1,91	
AMZ_122	CoBr ₂	76	0,35	117 Tage
	Sm-Pulver	112	0,74	
AMZ_123	CoBr ₂	80	0,37	32 Tage
	Sm-Pulver	70	0,47	
AMZ_132	CoBr ₂	76	0,35	seit 05.04.2019
	Sm-Pulver	39	0,26	
AMZ_134	CoCl ₂	53	0,41	seit 09.04.2019
	Yb	139	0,80	
AMZ_136	CoCl ₂	78	0,60	seit 09.04.2019
	Sm-Pulver	57	0,38	

Versuch AMZ_82 wurde in einem Einschlussrohr mit Glasfilterfritte bei 40 °C durchgeführt. Hierdurch wurden auf den beiden Seiten der Glasfilterfritte ein weißes und ein schwarzes Pulver erhalten. Das Röntgenpulverdiffraktogramm des weißen Pulvers (Abbildung 60 (a)) zeigt als Hauptphase Co(NH₃)₆Br₂ und als Nebenphase NH₄Br. Das schwarze Pulver (Abbildung 60 (b)) enthielt Co(NH₃)₆Br₂ und die hexagonale und kubische Modifikation von

Cobalt. Das Pulverdiffraktogramm wies weitere Reflexe auf, welche nicht zweifelsfrei zugeordnet werden konnten. Aufgrund der erschwerten Durchmischung im Bombenrohr war die Reduktion des Cobalt(II)-bromids nicht abgeschlossen.

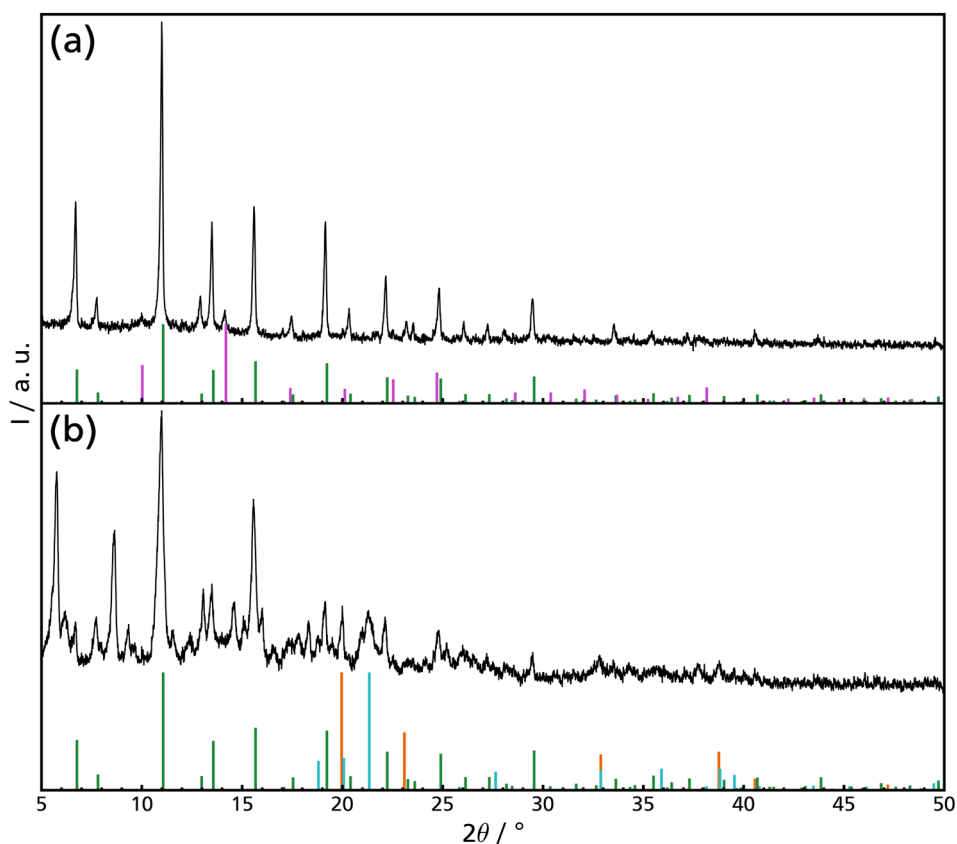


Abbildung 60: Röntgenpulverdiffraktogramm des (a) weißen und (b) schwarzen Produkts nach der Umsetzung von Cobalt(II)-bromid mit Samarium-Stücken (AMZ_82) und Vergleich mit den Literaturdaten von Cobalt ($Fm-3m$, orange),^[302] Cobalt ($P6_3/mmc$, blau),^[326] $Co(NH_3)_6Br_2$ (grün)^[333] und NH_4Br (violett)^[339].

Im Vergleich zu Versuch AMZ_82 führten bei AMZ_122 kürzere Reaktionszeiten bereits zur vollständigen Reaktion des Gemischs, da Samarium-Pulver statt Samarium-Stücke verwendet und ohne Glasfilterfritte gearbeitet wurde. Im Röntgenpulverdiffraktogramm des Produkts (Abbildung 61 (a)) sind Reflexe zu erkennen, welche jedoch keiner Verbindung zweifelsfrei zugeordnet werden konnten. Das Pulver wurde daher im Bornitrid-Tiegel bei 873 K zwei Stunden im Vakuum behandelt und erneut ein Röntgenpulverdiffraktogramm aufgenommen (Abbildung 61 (b)). Es war zu erkennen, dass einige Reflexe kleiner und andere Reflexe größer wurden. Die Reflexe konnten jedoch keiner Verbindung zweifelsfrei zugeordnet werden.

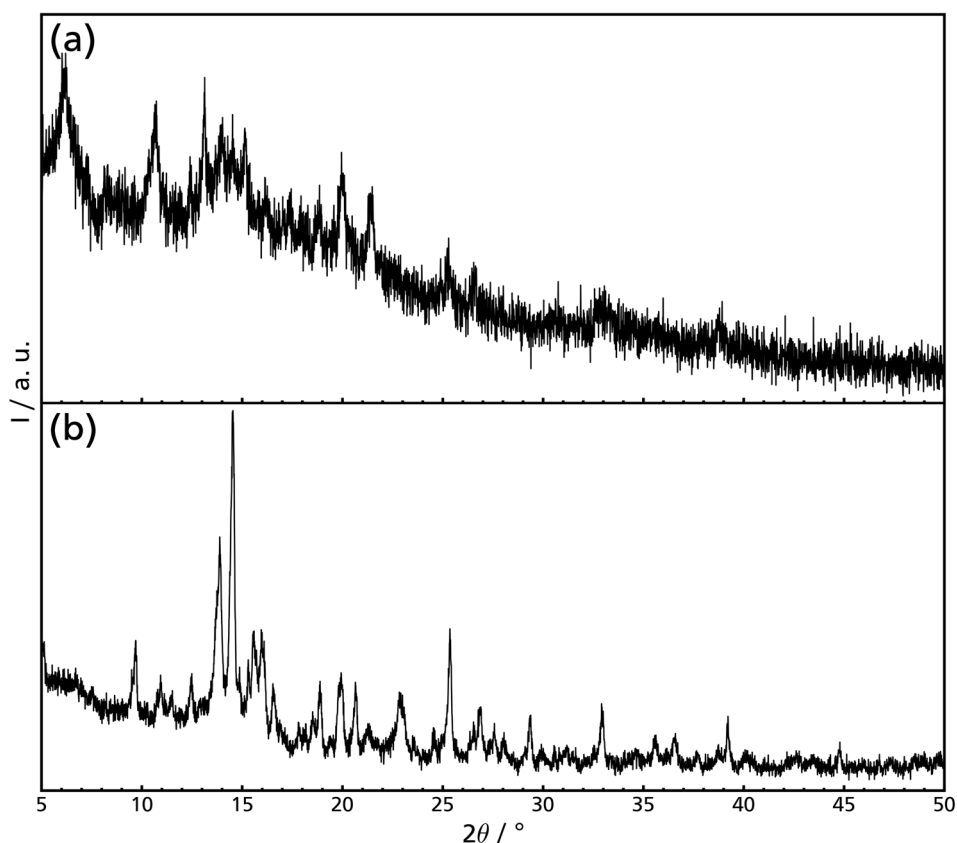


Abbildung 61: Röntgenpulverdiffraktogramme des Produkts nach der Umsetzung von Cobalt(II)-bromid mit Samarium-Pulver (AMZ_122) (a) vor und (b) nach Temperaturbehandlung bei 873 K.

Da vermutlich Phasengemische vorlagen und eine Vielzahl verschiedener Verbindungen möglich erscheint, konnten die meisten Reaktionsprodukte nicht identifiziert werden. Die in Versuch AMZ_82 verwendete Glasfilterfritte erleichterte die Abtrennung des Edukts, sodass einige Reaktionsprodukte identifiziert werden konnten. Sie erschwerte allerdings die Durchmischung der Reaktanden. Es ist somit nicht klar, ob in diesen Versuchen eine intermetallische Verbindung aus Samarium und Cobalt entstanden ist.

3.6.5. Untersuchungen zur Reduktion von Samarium(III)-bromid mit Natrium

Im Einschlussrohr wurden weißgelbes Samarium(III)-bromid und Natrium vorgelegt (Tabelle 14). Zunächst entstand eine blaue Lösung des Natriums und ein weißer Feststoff beim Kondensieren von Ammoniak. Beim Aufwärmen des Bombenrohrs auf Raumtemperatur färbte sich der Feststoff braun (Abbildung 62 (a)). Nach zwei Tagen verlor die blaue Farbe der Lösung an Intensität und an der Grenzfläche des braunen Feststoffs und der Lösung bildete sich ein weißer Niederschlag (Abbildung 62 (b)). Nach einem Monat war die Lösung vollständig entfärbt und ein weißer Feststoff entstanden (Abbildung 62 (c)).

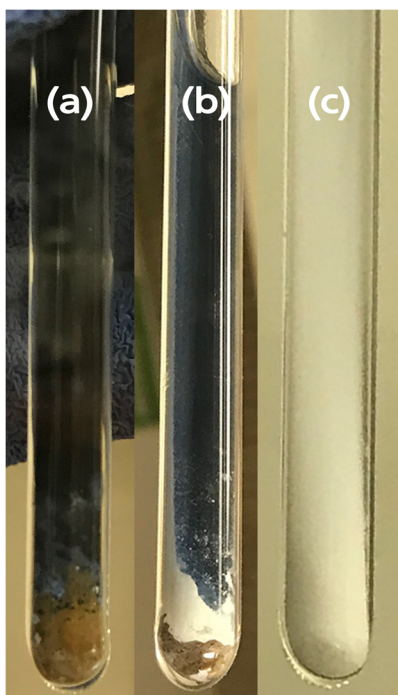


Abbildung 62: Reaktionsverlauf der Umsetzung von Samarium(III)-bromid mit Natrium in flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur.

Tabelle 14: Übersicht über die Untersuchungen zur Reduktion von Samarium(III)-bromid mit Natrium im Bombenrohr.

Versuchsnr.	Edukte	m / mg	n / mmol	Versuchsdauer
AMZ_117	SmBr ₃	101	0,26	69 Tage
	Na	26	1,13	
AMZ_127	SmBr ₃	106	0,27	seit 21.03.2019
	Na	19	0,83	

Das Bombenrohr (AMZ_117) wurde nach zwei Monaten unter Argon-Atmosphäre geöffnet und auf Raumtemperatur erwärmt. Das weiße Pulver wurde vier Stunden im dynamischen Vakuum getrocknet. Neben den Reflexen von Natriumbromid und Natriumamid sind weitere Reflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm des Produkts (Abbildung 63 (a)) zu erkennen, welche jedoch nicht zweifelsfrei zugeordnet werden konnten. Nachdem das Pulver mit Luft in Kontakt kam, waren im Röntgenpulverdiffraktogramm Reflexe von Natriumbromid und Samarium(III)-hydroxid zu erkennen (Abbildung 63 (b)).

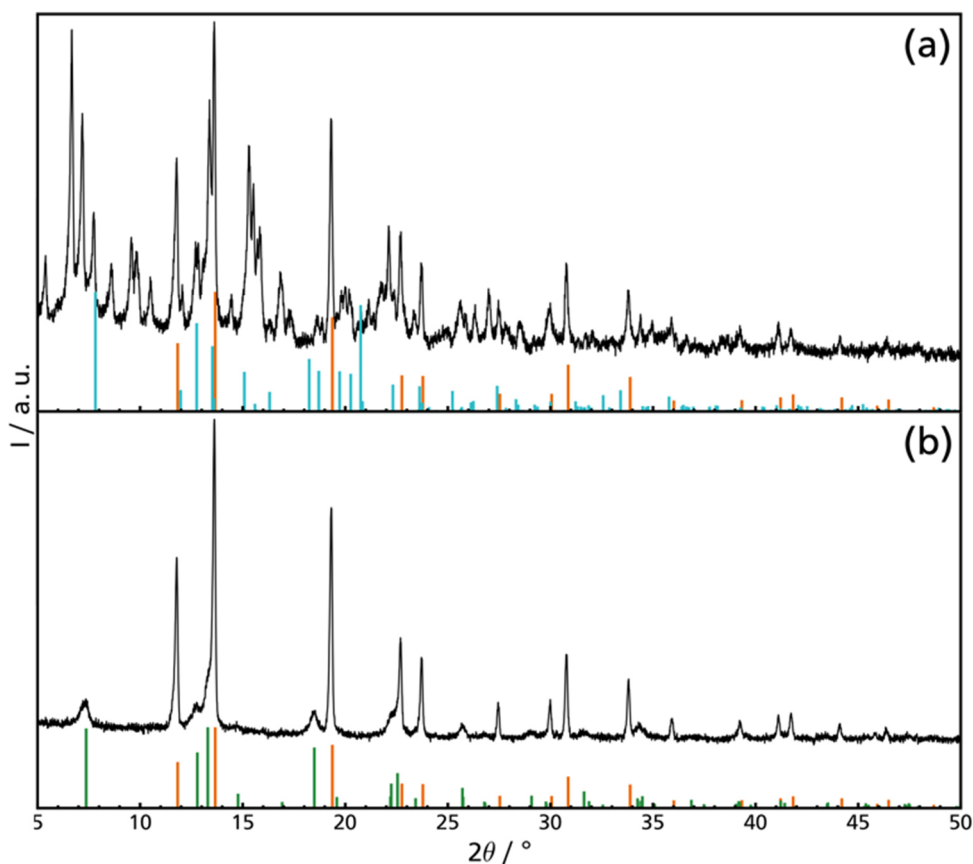


Abbildung 63: Röntgenpulverdiffraktogramm des Produkts nach der Umsetzung von Samarium(III)-bromid mit Natrium (a) vor und (b) nach Luftkontakt und Vergleich mit den Literaturdaten von NaNH_2 (blau),^[340] NaBr (orange)^[341] und $\text{Sm}(\text{OH})_3$ (grün).^[342]

3.6.6. Untersuchungen zur Umsetzung von Übergangsmetallsalzen mit Natrium

Im Bombenrohr wurden Chrom(III)-chlorid bzw. Mangan(II)-bromid und Natrium vorgelegt (Tabelle 15). Beim Kondensieren von Ammoniak entstanden sofort schwarze Feststoffe. Eine Gas- und Wärmeentwicklung war zu beobachten. Nach Erwärmen der Ampulle mit Chrom(III)-chlorid und Natrium auf Raumtemperatur war ein schwarzer Feststoff in einer klaren, farblosen Lösung zu erkennen. Das Produkt aus der Umsetzung von Chrom(III)-chlorids blieb über zwei Wochen schwarz (Abbildung 64 (a)). Nach zwei Wochen bildete sich am Boden des Einschlussrohrs ein violetter Feststoff (Abbildung 64 (b)). Das Produkt aus der Umsetzung von Mangan(II)-bromid war nach Erwärmen auf Raumtemperatur an der Grenzfläche der gelben Lösung und des Feststoffs schwarz. Auf dem Boden des Einschlussrohrs war noch nicht vollständig umgesetztes Mangan(II)-bromid in Form eines weißen Ammoniakats vorhanden (Abbildung 64 (c)). Nach drei Tagen verfärbte sich der Feststoff vollständig weißgelb (Abbildung 64 (d)). Nach 90 Tagen war eine zitronengelbe Lösung und ein weißer Feststoff zu erkennen (Abbildung 64 (e)). Möglicherweise handelt es sich hierbei um von Fröhling et al. beschriebenes $\text{Mn}(\text{NH}_2)_2$ oder $\text{Na}_2[\text{Mn}(\text{NH}_2)_4]$.^[343]

Um eine mögliche Bildung von Einkristallen abzuwarten, welche die Kristallstrukturbestimmung erleichtern würde, wurden die Bombenrohre bislang nicht geöffnet. Die Versuche zeigen, dass der Zugang zur Kristallstruktur und Zusammensetzung des schwarzen Rohprodukts aus Abschnitt 3.3 über diese Vorgehensweise möglich erscheint. Bei der Umsetzung von Mangan(II)-bromid zersetzte sich das schwarze Zwischenprodukt sehr schnell, sodass keine Analyse der Kristallstruktur möglich erscheint.

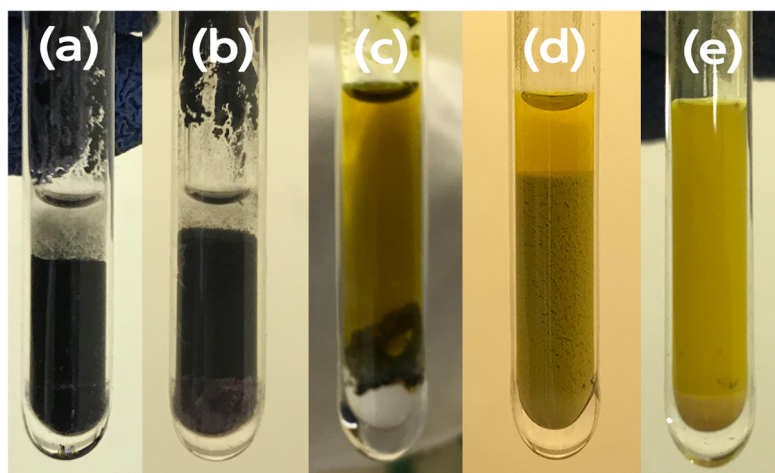


Abbildung 64: Reaktionsverlauf der Umsetzung von (a) und (b) Chrom(III)-chlorid und (c)-(e) Mangan(II)-bromid mit Natrium in flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur.

Tabelle 15: Übersicht über die Untersuchungen zur Umsetzung von Übergangsmetallsalzen mit Natrium im Bombenrohr.

Versuchsnr.	Edukte	m / mg	n / mmol	Versuchsdauer
AMZ_128	CrCl ₃	72	0,455	seit 26.03.2019
	Na	45	1,957	
AMZ_133	MnBr ₂	90	0,419	seit 05.04.2019
	Na	26	1,131	

3.6.7. Untersuchungen zur Umsetzung von Samarium(III)- und Cobalt(II)-halogeniden mit Alkalimetallen

Samarium(III)-bromid wurde zusammen mit Cobalt(II)-bromid auf einer Seite eines Bombenrohrs mit Glasfilterfritte vorgelegt. Auf der anderen Seite wurde Rubidium vorgelegt. Ammoniak wurde auf der Seite von Rubidium kondensiert. Die Ampulle wurde auf 40 °C erhitzt und nach einem Tag gedreht, sodass die Lösung aus Rubidium in flüssigem Ammoniak durch die Fritte zu den Metallsalzen laufen konnte. Hierbei färbte sich das Pulver schwarz. Im Laufe des Versuches wurde die Ampulle mehrmals gedreht, um die Trennung eines magnetischen, schwarz-metallischen Pulvers von einer Lösung zu bewirken (Abbildung 65 (a) und (b)). Nach dem Öffnen der beiden Seiten unter Schutzgasatmosphäre nach 127 Tagen und Trocknung im dynamischen Vakuum wurden ein schwarzes und ein weißes Pulver erhalten.

In einem zweiten Versuch wurden Samarium(III)-bromid und Cobalt(II)-chlorid mit Natrium vorgelegt und Ammoniak dazu kondensiert. Hierbei entstand sofort ein schwarzer Feststoff (Abbildung 65 (c)). Nach zwei Wochen war ein schwarzes, magnetisches Pulver in einer trüben, farblosen Flüssigkeit entstanden (Abbildung 65 (d)).

Eine Übersicht über die Versuche ist in Tabelle 16 zu finden.

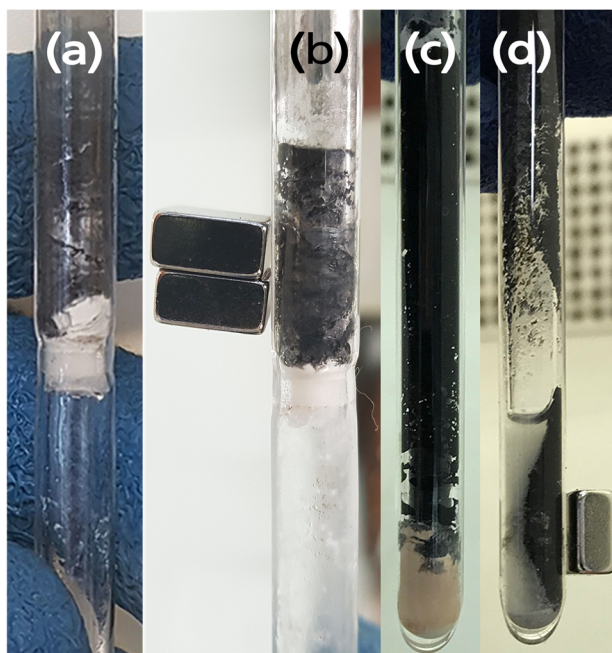


Abbildung 65: Reaktionsverlauf der Umsetzung von (a), (b) Samarium(III)-bromid und Cobalt(II)-bromid mit Rubidium und (c), (d) Samarium(III)-bromid und Cobalt(II)-chlorid mit Natrium in flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur.

Tabelle 16: Übersicht über die Untersuchungen zur Umsetzung von Samarium(III)- und Cobalt(II)-halogeniden mit Alkalimetallen im Bombenrohr.

Versuchsnr.	Edukte	m / mg	n / mmol	Versuchsdauer
AMZ_84	SmBr ₃	66	0,169	127 Tage
	CoBr ₂	185	0,846	
	Rb	190	2,223	
AMZ_135	SmBr ₃	68	0,174	seit 09.04.2019
	CoCl ₂	114	0,878	
	Na	59	2,566	

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der durch die Umsetzung mit Rubidium entstandenen Pulver sind in Abbildung 66 gezeigt. Das weiße Pulver besteht aus Rubidiumbromid. Das schwarze Pulver enthält neben hexagonal- und kubisch-dichtest gepacktem Cobalt eine amorphe Nebenphase. Es ist zu vermuten, dass eine amorphe Samarium-Verbindung in einem der beiden Pulver vorlag.

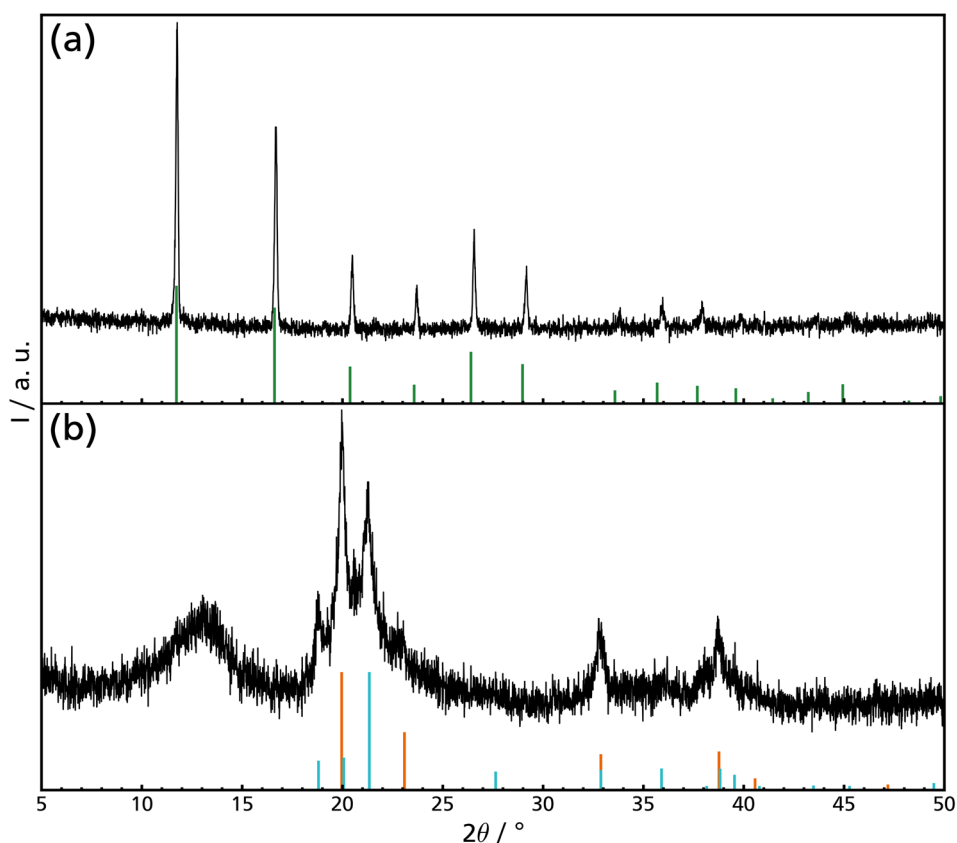


Abbildung 66: Röntgenpulverdiffraktogramm des (a) weißen und (b) schwarzen Produkts nach der Umsetzung von Samarium(III)-bromid und Cobalt(II)-bromid mit Rubidium und Vergleich mit den Literaturdaten von RbBr (grün)^[344] Cobalt ($Fm\bar{3}m$, orange)^[302] und Cobalt ($P6_3/mmc$, blau)^[326].

3.6.8. Untersuchungen zur Reaktion von Cobalt-Nanopartikeln mit Samarium und Natrium

Die in Abschnitt 3.5.2 hergestellten Cobalt-Nanopartikel wurden zusammen mit Samarium und Natrium vorgelegt und Ammoniak kondensiert (Tabelle 17). Hierbei färbte sich die Lösung blau. Nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur hatte sich die Lösung vollständig entfärbt. Vermutlich katalysieren die Cobalt-Nanopartikel die Zersetzung der Lösung aus Natrium in flüssigem Ammoniak zu NaNH_2 und H_2 .

Tabelle 17: Übersicht über die Untersuchungen zur Reaktion von Cobalt-Nanopartikeln mit Samarium und Natrium im Bombenrohr.

Versuchsnr.	Edukte	m / mg	n / mmol	Versuchsdauer
AMZ_120	Co-Nanopartikel	100	1,697	seit 21.12.2018
	Sm	49	0,326	
	Natrium	8	0,348	

3.6.9. Untersuchungen zur Reaktion von Samarium mit Natrium

Samarium-Pulver und Natrium wurden vorgelegt und Ammoniak kondensiert (Tabelle 18). Die Lösung färbte sich sofort blau. Nach zwei Monaten entfärbte sich die Lösung und es lagen

neben einem grauen Pulver farblose Kristalle vor. Vermutlich bildete sich NaNH_2 , während das Samarium-Pulver noch unverändert vorliegt.

Tabelle 18: Übersicht über die Untersuchungen zur Reaktion von Samarium mit Natrium im Bombenrohr.

Versuchsnr.	Edukte	m / mg	n / mmol	Versuchsdauer
AMZ_125	Sm	48	0,320	seit 20.03.2019
	Na	23	1,000	

3.6.10. Ergebnisse

Die Ergebnisse zeigen, dass mithilfe der Synthese in Bombenrohren einzigartige Reaktionen in flüssigem Ammoniak möglich sind. Die Aufklärung der Kristallstruktur von Metallsalz-Ammoniakaten stellt einen wichtigen ersten Schritt bei der Identifikation der entstandenen Nebenprodukte dar. Hierdurch könnten womöglich einige Reflexe derzeit unbekannten Phasen zugeordnet werden. Es sollte allerdings versucht werden, Einkristalle herzustellen, um die Kristallstrukturen aufzuklären.

Bei Versuchen zur Löslichkeit von Samarium konnte gezeigt werden, dass Samarium bei Raumtemperatur nicht in flüssigem Ammoniak löslich ist. Von besonderem Interesse sind die bei der Reaktion von Seltenerdmetallen und Cobalt(II)-halogeniden entstandenen unbekannten Phasen. Da sie vermutlich in Phasengemischen vorliegen, war eine Strukturaufklärung der meisten Produkte bislang nicht möglich. Die Verwendung von Samarium-Pulver statt -Stücken beschleunigte die Reaktion um ein Vielfaches. Aufgrund der Grobkörnigkeit des überschüssigen Samarium-Pulvers war nach der Reaktion teilweise das Abfüllen in Kapillaren für die röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchung nicht problemlos möglich.

Die Umsetzung von Samarium(III)-bromid mit in flüssigem Ammoniak gelöstem Natrium lieferte ein Phasengemisch, welches neben Natriumbromid und Natriumamid mindestens eine unbekannte, kristalline Phase enthielt. Die Reflexe konnten keiner Verbindung zugeordnet werden. Nach Luftkontakt waren Natriumbromid und Samarium(III)-hydroxid zu erkennen.

Die Reaktion von Übergangsmetallsalzen mit Natrium für die Identifikation des Rohprodukts der Übergangsmetallnitrid-Synthesen zeigte Unterschiede im Verhalten von Chrom(III)- und Mangan(II)-salzen auf. Das Zwischenprodukt der Umsetzung von Chrom(III)-chlorid blieb über einen längeren Zeitraum schwarz. Erst nach zwei Wochen Reaktionszeit bildete sich ein violetter Feststoff am Boden des Einschlussrohrs. Bei der Umsetzung von Mangan(II)-bromid bildete sich zwar am Anfang auch ein schwarzes Zwischenprodukt, die Lösung nahm aber nach Erwärmen auf Raumtemperatur eine gelbe Farbe an. Der Feststoff färbte sich nach drei

Tagen vollständig weißgelb, was möglicherweise auf die Bildung von $\text{Mn}(\text{NH}_2)_2$ oder $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{NH}_2)_4$ hindeutet.^[343]

Bei der Reaktion von Rubidium mit Cobalt(II)- und Samarium(III)-bromid wäre es interessant, aufzuklären, in welcher Form Samarium nach der Reaktion vorliegt, da Reflexe einer bekannten Samarium-Verbindung nicht identifiziert werden konnten. In dem erhaltenen schwarzen Pulver konnten die hexagonale und kubische Modifikation von Cobalt nachgewiesen werden. Das weiße Produkt besteht aus Rubidiumbromid.

Die Umsetzung von Cobalt-Nanopartikeln mit Samarium und Natrium zeigte, dass die Cobalt-Nanopartikel die Zersetzung der Lösung aus Natrium in flüssigem Ammoniak katalysierten und innerhalb von wenigen Stunden eine vollständige Entfärbung der vorher blauen Lösung stattfand. Bei Vorlage von Samarium und Natrium im Einschlussrohr entfärbte sich die Lösung erst nach zwei Monaten. Die entstandenen farblosen Kristalle bestehen vermutlich aus Natriumamid. Aufgrund der zu vermutenden hohen Luftempfindlichkeit dieser Kristalle wurden sie bislang nicht isoliert.

Bei Synthesen in Bombenrohren sind die kleinen Produktmengen und die schlechte Durchmischung aufgrund des kleinen Rohrquerschnitts problematisch. Hierdurch werden die Reaktionszeiten verlängert und eine wiederholte manuelle Durchmischung ist notwendig. Die Verwendung von einer Glasfilterfritte im Bombenrohr hat den Vorteil, dass manche Reaktionsprodukte voneinander getrennt werden konnten. Gleichzeitig wurde jedoch die Herstellung der Rohre und die Durchmischung bei der Reaktion erschwert.

Bei vielen Versuchen entstanden kristalline Phasengemische, für die Reflexe nicht eindeutig einzelnen Verbindungen zugeordnet werden konnten. Durch Variation der Einwaage könnte versucht werden, die Intensität der Reflexe einzelner Phasen zu beeinflussen und somit eine Phasenzuordnung zu ermöglichen. Ebenso muss durch weitere Experimente versucht werden, Einkristalle zu züchten, um Kristallstrukturen aufklären zu können. Hierfür sind allerdings lange Reaktionszeiten notwendig. Es könnte außerdem versucht werden, weitere Reaktionen in einem Heizblock bei 40 °C durchzuführen.

3.7. Cobaltborid-Nanopartikel

3.7.1. Stand der Literatur

Übergangsmetallboride zeigen außergewöhnliche Eigenschaften wie eine hohe Härte und chemische Beständigkeit, komplexe magnetische Eigenschaften und hohe elektrische Leitfähigkeit.^[345] Im System Co-B existieren Phasen mit unterschiedlichem Metall: Bor-Verhältnis (Co_5B_{16} , CoB, Co_2B , Co_3B , Co_{23}B_6). Co_{23}B_6 ^[346] ist eine metastabile Phase und soll im Folgenden nicht besprochen werden. Als einziges borreiches Cobaltborid ist das

nichtmagnetische Co_5B_{16} bekannt, welches bisher nur unter hohem Druck synthetisiert werden konnte.^[347]

CoB kristallisiert im FeB-Strukturtyp in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$.^[348] Der Aufbau der Elementarzelle ist in Abbildung 67 (a) gezeigt. Es liegen Ketten der Boratome entlang der b -Achse vor. Laut Lundquist et al. ist es ferromagnetisch und hat eine Curie-Temperatur von 477 K.^[349] Von Meyer und Cadeville wurde dem Ferromagnetismus allerdings widersprochen und beschrieben, dass sich CoB oberhalb von 473 K zersetzt.^[350] Weitere Arbeitsgruppen bestätigten diamagnetisches Verhalten.^[351-353]

Die meistuntersuchte Phase im System Co-B ist Co_2B , welches in der tetragonalen Raumgruppe $I4/mcm$ im CuAl_2 -Strukturtyp kristallisiert.^[354] Der Aufbau der Elementarzelle ist in Abbildung 67 (b) gezeigt. In der Kristallstruktur liegen isolierte Bor-Atome vor, welche quadratisch-antiprismatisch von Cobaltatomen umgeben sind. Die quadratischen Antiprismen sind entlang der c -Achse flächen- und in der a,b -Ebene kantenverknüpft. Co_2B ist ferromagnetisch, hat eine Curie-Temperatur von 426 K und zeigt bei 4,2 K ein magnetisches Moment von $0,78 \mu_{\text{B}}/\text{Co}$.^[355] Iga untersuchte die magnetische Anisotropie.^[356] In Form von Nanopartikeln wurde Co_2B für die katalytische Hydrierung von Citral verwendet und zeigte eine hohe Selektivität für die Hydrierung der C=O-Bindung.^[27]

Co_3B ist weitaus weniger erforscht. Es ist isostrukturell zu Cementit (Fe_3C) und kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$.^[357] Der Aufbau der Elementarzelle ist in Abbildung 67 (c) gezeigt. Isolierte Boratome sind von dreifach-überdachten trigonalen Prismen der Metallatome umgeben. Es ist ferromagnetisch und zeigt eine Curie-Temperatur von 747 K.^[358] Das magnetische Moment beträgt $1,12 \mu_{\text{B}}/\text{Co}$ bei 4,2 K.^[357] Bei 873 K wandelt sich Co_3B unter Ausscheidung von metallischem Co in Co_2B um.^[359]

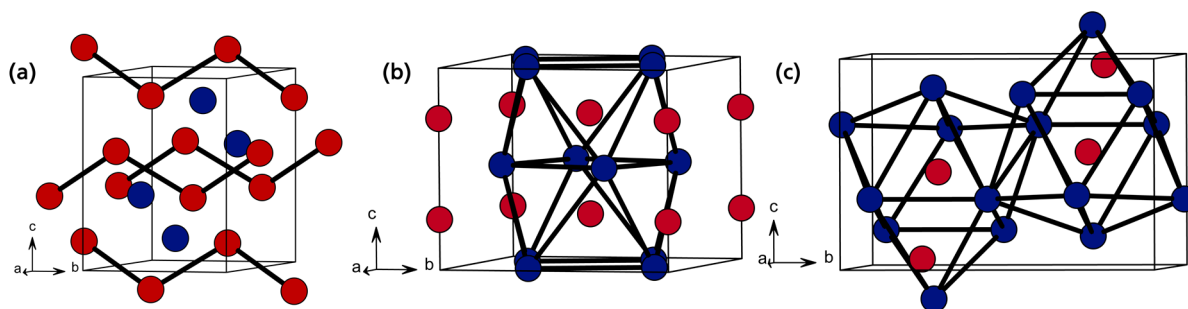


Abbildung 67: Elementarzellen von (a) CoB mit Darstellung der Borketten, (b) Co_2B mit Darstellung von zwei quadratischen Antiprismen, und (c) Co_3B mit Darstellung von zwei dreifach-überdachten trigonalen Prismen (rot: B, blau: Co).

Klassische Syntheserouten für Übergangsmetallboride sind Festkörpersynthesen, wie die direkte Kombination der Elemente im Lichtbogenofen oder in Quarzglasampullen, die Reduktion einer Metallverbindung und eines Borhalogenids mit Wasserstoff oder auch die

Reduktion von Metallverbindungen durch Kohlenstoff, Bor oder Borcarbid.^[345] Bei diesen Synthesemethoden benötigt man allerdings hohe Temperaturen, um phasenreine Produkte zu erhalten, weshalb in der Regel keine Nanopartikel erzeugt werden können. Für die Herstellung von Übergangsmetallborid-Nanopartikeln wird auf Flüssigphasen-Synthesen zurückgegriffen. Bekannt sind beispielsweise Synthesen in Wasser,^[27, 360] organischen Lösungsmitteln^[77] und Salzschnmelzen^[361]. Von Carenco et al. sind die verschiedenen Synthesemethoden 2013 zusammengefasst worden.^[28]

Die Synthese von Co_3B als Volumenmaterial kann aus den Elementen mittels Lichtbogenofen oder Sintern in evakuierten Quarzglasampullen bei 900 bis 1050 °C erfolgen.^[362-363] Für Co_2B ist die Synthese von Nanopartikeln in Wasser mittels Reaktion von Cobalt(II)-chlorid mit Natriumtetrahydridoborat beschrieben worden.^[27, 360] Co_3B wird so allerdings meist in Phasengemischen und als Nebenphase beobachtet.^[359-360] CoB-Nanopartikel, welche jedoch nicht phasenrein waren, wurden bereits von Klemenz beschrieben.^[364] Glavee et al. beschreiben die Synthese von Cobalt-Nanopartikeln durch Reduktion von CoBr_2 mit Natriumborhydrid in Diglycoldimethylether nach Waschen mit entgastem Wasser.^[365]

3.7.2. Synthese von Co_3B -Nanopartikeln in Tetrahydrofuran

Tetrahydrofuran wurde mit der Freeze-Pump-Thaw-Methode (Abschnitt 2.7.5) dreimal entgast. 4,3758 g Cobalt(II)-bromid (20,0 mmol, 1 Äq.) wurden in 50 ml Tetrahydrofuran und 0,7805 g Lithiumtetrahydridoborat (35,8 mmol, 1,8 Äq.) in 18 ml Tetrahydrofuran gelöst. Die beiden Lösungen wurden jeweils 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Lithiumtetrahydridoborat-Lösung wurde schnell zur Cobalt(II)-bromid Lösung gegeben, wodurch sich die vorher blaue Lösung schwarz färbte und eine Wärme- und Gasentwicklung zu beobachten war. Die schwarze Suspension wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt und dann abfiltriert. Der schwarze Feststoff wurde fünfmal mit je 20 ml THF und einmal mit 20 ml Ethanol gewaschen. Das Ethanol wurde schnell zugegeben. Es war eine starke Gas- und Wärmeentwicklung zu beobachten. Der Feststoff wurde 8 h im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt reagierte auf einen Magneten. Der Feststoff wurde aufgeteilt und in Quarzglashalbkampullen im Vakuum bei 773 oder 873 K temperaturbehandelt. Hierzu wurde innerhalb von einer Stunde auf diese Temperatur erhitzt und zwei Stunden bei dieser Temperatur gehalten.

3.7.3. Charakterisierung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Rietveld-Anpassungen der Röntgenpulverdiffraktogramme der Cobaltborid-Nanopartikel nach Temperaturbehandlung bei 773 und 873 K sind in Abbildung 68 gezeigt. Nach Temperaturbehandlung bei 773 K (a) konnten nur Reflexe von Co_3B in der Raumgruppe

Pnma erkannt werden. Aufgrund der Breite der Reflexe, welche durch die kleine Kristallitgröße verursacht wurde, konnte allerdings nicht vollkommen ausgeschlossen werden, dass noch kleine Mengen Co_2B (*I4/mcm*) oder Co (*Fm-3m*) enthalten waren. Nach Temperaturbehandlung bei 873 K (b) war Cobalt (*Fm-3m*) anhand des (002) Reflexes bei ca. $23^\circ 2\theta$ eindeutig zu erkennen. Der Anteil von Cobalt betrug allerdings laut Rietveld-Anpassung nur 6,9(3) %. Co_2B konnte nicht beobachtet werden. Die Kristallitgröße der Co_3B -Nanopartikel stieg von 15,1(2) nm auf 17,3(2) nm durch die Erhöhung der Temperaturbehandlung von 773 K auf 873 K. Die Ergebnisse der Rietveld-Anpassungen sind in Tabelle 19 und Tabelle 20 gezeigt. Vor der Temperaturbehandlung waren die Produkte der Cobaltborid-Synthese amorph (Abbildung 69).

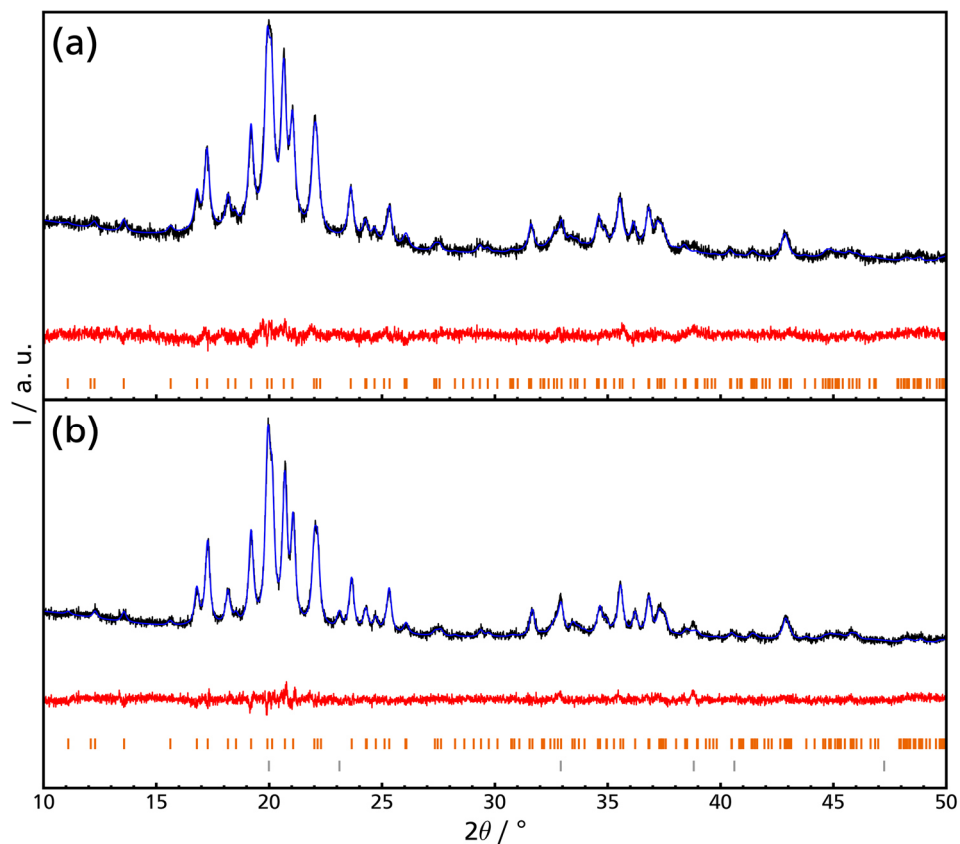


Abbildung 68: Rietveld-Anpassung des Röntgenpulverdiffraktogramms von Co_3B nach Temperaturbehandlung bei (a) 773 K und (b) 873 K basierend auf den Strukturmodellen von Co_3B (*Pnma*, orange)^[357] und Co (*Fm-3m*, grau)^[302] (schwarz: beobachtet, blau: berechnet, rot: Differenzkurve).

Tabelle 19: Ergebnisse der Rietveld-Anpassung der Röntgenpulverdiffraktogramme der Nanopartikel basierend auf den Strukturmodellen von Co_3B ($Pnma$)^[357] und Co ($Fm-3m$)^[302].

Temp.- behandlung / K	773	873	
Phase	Co_3B	Co_3B	Co
Phasenanteil / Gew.-%	100	96,0(2)	4,0(2)
Raumgruppe	$Pnma$	$Pnma$	$Fm-3m$
Kristallitgröße (Lorentz) / nm	15,9(1)	20,3(2)	26(2)
a / Å	5,2150(4)	5,2192(3)	3,5401(6)
b / Å	6,6416(5)	6,6248(4)	-
c / Å	4,4118(4)	4,4048(3)	-
V / Å ³	152,81(2)	152,30(2)	44,36(3)
R_{exp}	3,19	3,29	
R_{wp}	3,49	3,44	
GOF	1,10	1,04	

Tabelle 20: Atomlagen von Co_3B .

Temp.- behandlung / K	773			873		
Atom	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
Co1	0,1896(3)	0,0604(3)	0,1502(5)	0,1839(3)	0,0596(3)	0,1462(5)
Co2	0,0291(4)	0,25	0,6364(7)	0,0293(4)	0,25	0,6395(6)
B1	0,440(4)	0,25	0,440(5)	0,412 (4)	0,25	0,436(4)

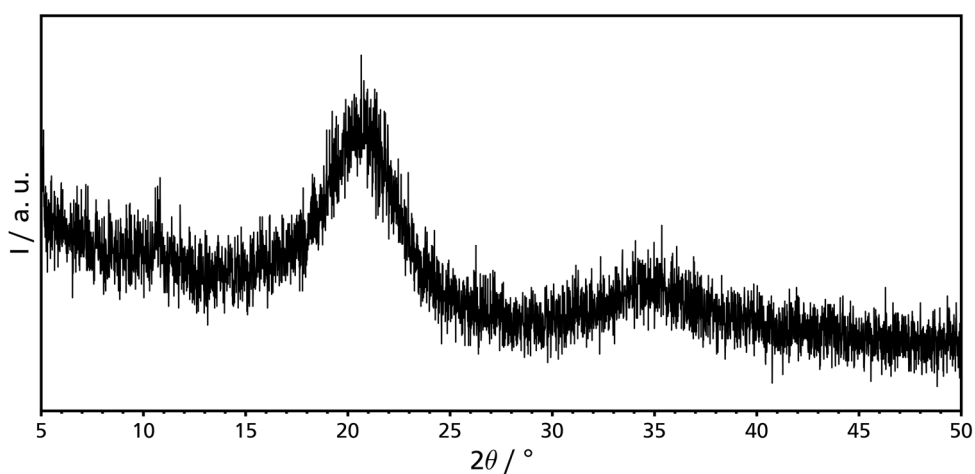


Abbildung 69: Röntgenpulverdiffraktogramm des Produkts vor der Temperaturbehandlung.

Um die Luftstabilität der Co_3B -Nanopartikel zu untersuchen, wurden die Partikel zwei Monate an Luft gelagert. Die Untersuchung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (Abbildung 70) zeigte keine Veränderung des Diffraktogramms nach der Lagerung.

Der Waschprozess hatte einen entscheidenden Einfluss auf die Produktzusammensetzung. Wurde die Probe zweimal schnell mit Ethanol gewaschen, wurde sie sehr heiß, Ethanol verdampfte und der Dampf entzündete sich schließlich beim zweiten Waschen im Glasfiltertiegel. Im Röntgenpulverdiffraktogramm waren Reflexe von CoB , Co_2B und Co_3B zu erkennen. Die Hauptphase war CoB . Aufgrund der heftigen Reaktion in der Glasfilterfritte war zu vermuten, dass Sauerstoff und wohlmöglich auch Kohlenstoff im Produkt zu finden hätten sein können. Im Röntgenpulverdiffraktogramm zeigte sich dies jedoch nicht.

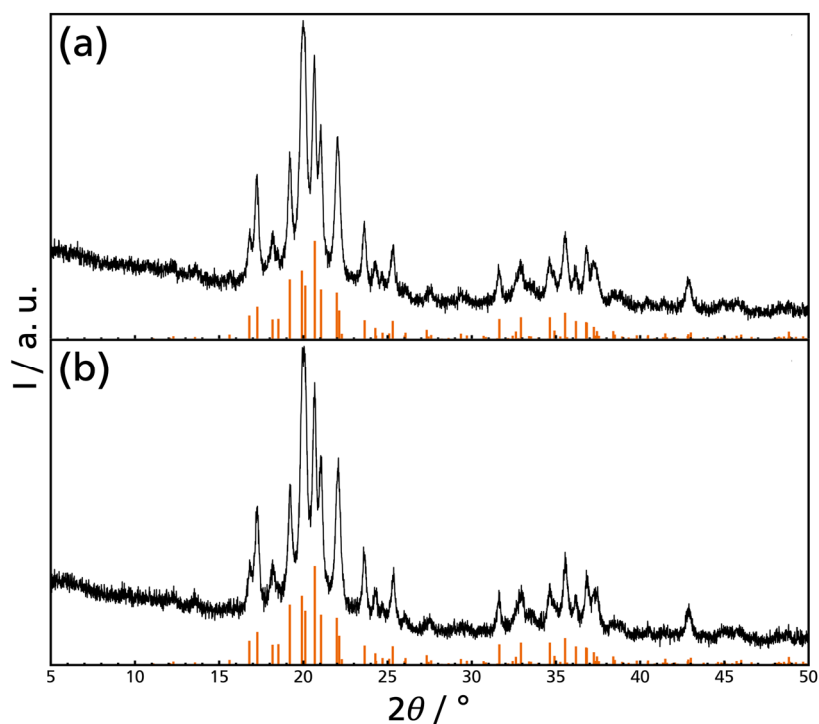


Abbildung 70: Röntgenpulverdiffraktogramme der Co_3B -Nanopartikel (a) vor und (b) nach zweimonatiger Lagerung an Luft und Vergleich mit den Literaturdaten von Co_3B ^[357] (orange).

Wurde die Probe zweimal sehr langsam mit Ethanol gewaschen, um die Temperatur niedrig zu halten, wurde nach dem Erhitzen auf 873 K ein nur wenig kristallines Pulver, welches aus einer Mischung von CoB , Co_2B und Co_3B bestand, erhalten. Durch Erhitzen dieser Probe auf 973 K veränderten sich die Phasenanteile und die Probe wurde kristalliner. Der Anteil von Co_2B stieg, während die Menge von Co_3B abnahm, und der Phasenanteil von CoB blieb annähernd konstant. Es ist daher zu vermuten, dass weitere Nebenphasen (z.B. Cobalt) vorhanden waren, deren Reflexe aber durch die breiten Reflexe der genannten Boride verdeckt wurden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 71 zusammengefasst. Die Auftragungen der Rietveld-Anpassungen befinden sich im Anhang in Abbildung 78 bis Abbildung 81 und die

Ergebnisse in Tabelle 21 bis Tabelle 24 im Anhang. Es ist zu beachten, dass die Rietveld-Anpassungen dieser Proben nur als Hinweis auf die Zusammensetzung zu verstehen sind, da die Ergebnisse, insbesondere die Gitterparameter und Kristallitgröße, bei nanokristallinen, mehrphasigen Proben stark fehlerbehaftet sein können. Einige Reflexe der drei Phasen überlagerten sich.

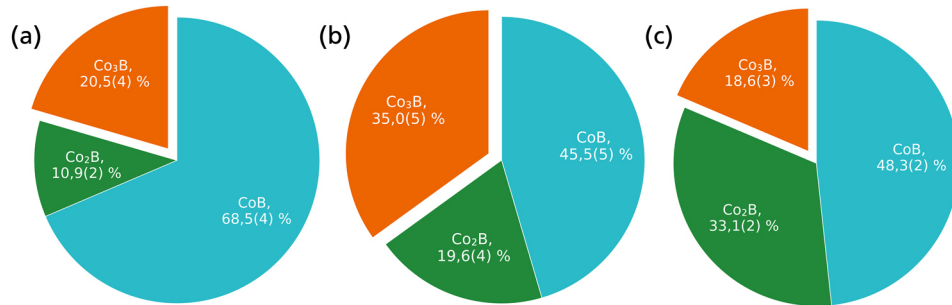


Abbildung 71: Phasenverhältnisse, bestimmt durch Rietveld-Anpassung der Röntgenpulverdiffraktogramme der Cobaltborid-Proben (a) nach zweimaligem schnellen Waschen mit Ethanol und Temperaturbehandlung bei 873 K, (b) nach langsamen Waschen mit Ethanol und Temperaturbehandlung bei 873 K und (c) nach langsamen Waschen mit Ethanol und Temperaturbehandlung bei 973 K.

Nach Waschen der Probe mit entgastem THF statt Ethanol war die Probe ebenfalls röntgenamorph. Nach der Temperaturbehandlung bei 873 K wurde CoB mit Co₃B als Nebenphase erhalten. Aufgrund der niedrigen Kristallinität waren weitere Nebenphasen allerdings nicht auszuschließen.

Die von Cadeville und Meyer beschriebene Zersetzungstemperatur von 473 K für CoB kann durch diese Arbeit nicht bestätigt werden. S. Klemenz beschrieb das Vorliegen von CoB-Nanopartikeln nach Temperaturbehandlung bei 1073 K.^[364] In Anlehnung an das von Omori und Hashimoto^[366] aufgestellte Phasendiagramm wurde außerdem versucht, Co₃B-Nanopartikel sechs Stunden bei 1223 K zu lagern, um möglicherweise kristallinere Co₃B-Partikel zu erhalten. Obwohl die Probe im Wasserbad abgeschreckt wurde, zeigten sich nach der Temperaturbehandlung zusätzliche Reflexe von Co₂B und Cobalt (Abbildung 72).

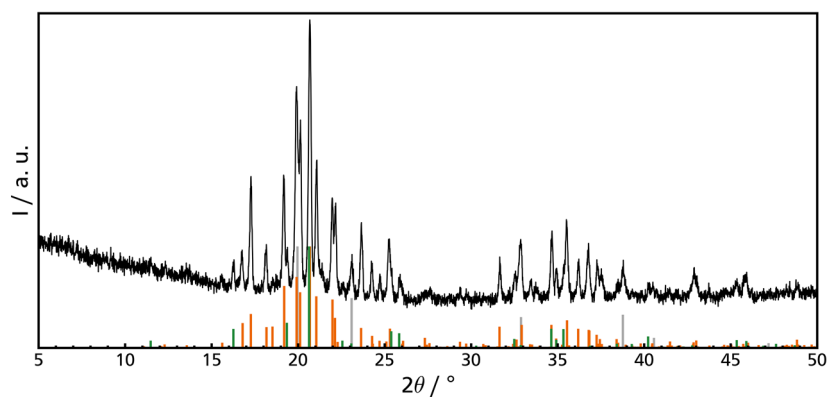


Abbildung 72: Röntgenpulverdiffraktogramm der Co₃B-Nanopartikel nach sechsstündiger Temperaturbehandlung bei 1223 K und Vergleich mit den Literaturdaten von Co₃B^[357] (orange), Cobalt (*Fm-3m*, grau)^[302] und Co₂B^[354] (grün).

3.7.4. Magnetische Charakterisierung

Die Messung der Magnetisierung von Co_3B (nach Temperaturbehandlung bei 773 K) bei 5 K in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld zeigte eine Sättigungsmagnetisierung von 91 emu/g ($1,0 \mu_B/\text{Co}$) und eine Koerzitivfeldstärke von etwa 1,4 kOe (Abbildung 73). Die Magnetisierung bei 300 K war erwartungsgemäß niedriger als bei 5 K.

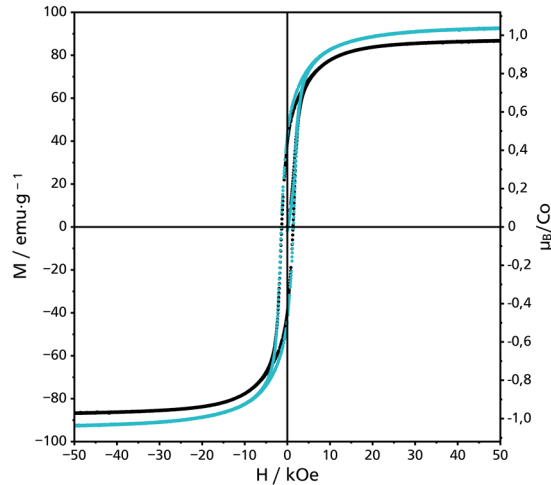


Abbildung 73: Magnetisierung von Co_3B -Nanopartikeln in Abhängigkeit vom Magnetfeld, gemessen bei 5 K (blau) und 300 K (schwarz).

Mittels *Zero-Field Cooled*- und *Field Cooled*-Methode konnte die Blockierungstemperatur für die Co_3B -Nanopartikel bestimmt werden (Abbildung 74). Sie betrug 695 K. Bei dieser Bestimmung war allerdings erkennbar, dass die Co_3B -Nanopartikel nicht thermisch stabil waren. Die Curie-Temperatur betrug 710 K. Für die Messungen zwischen 300 und 720 K wurde die Probe in eine Silberröhre gefüllt, welche auf beiden Seiten durch Zusammendrücken luftdicht geschlossen wurde. Die Masse der Probe in den Silberbehältern konnte nicht genau gemessen werden. Sie wurde jedoch durch Messung der Hochtemperaturprobe bei Raumtemperatur und Vergleich mit den vorherigen Messungen berechnet.

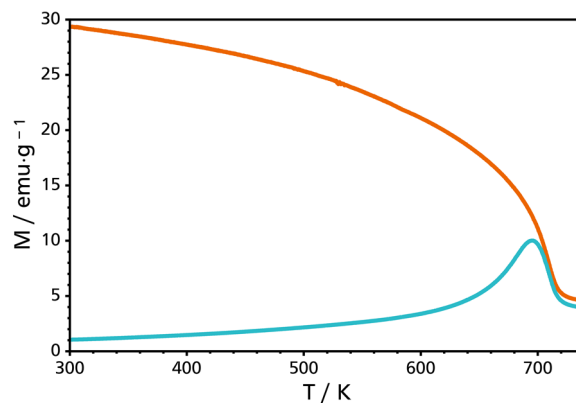


Abbildung 74: Magnetisierung der Co_3B -Nanopartikel in Abhängigkeit der Temperatur. Gemessen mit der *Field-Cooled* Methode beim Aufwärmen (hellblau) und der *Zero Field-Cooled* Methode beim Aufwärmen bei 0,2 kOe (orange).

Nach dem Erhitzen konnte bei der Messung der Magnetisierung beobachtet werden, dass die Sättigungsmagnetisierung größer war und die Koerzitivfeldstärke abgenommen hatte (Abbildung 75). Dies kann auf den thermischen Zerfall von Co_3B zurückgeführt werden. Cobalt hat im Vergleich zu Co_3B ein höheres magnetisches Moment pro Cobalt-Atom (ca. $1,6\text{--}1,7 \mu_{\text{B}}/\text{Co}$).

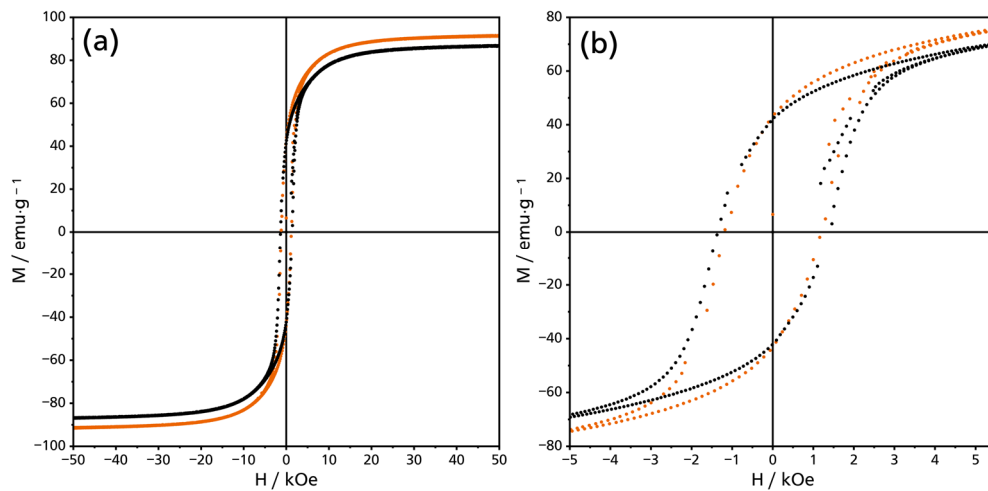


Abbildung 75: Magnetisierung in Abhängigkeit vom Magnetfeld für die Cobaltborid-Nanopartikel vor dem Erhitzen auf 750 K im Magnetometer bei der ZFC/FC-Messung (schwarz) und nach dem Erhitzen im Magnetometer bei der ZFC/FC-Messung (orange), jeweils bei 300 K gemessen.

3.7.5. Charakterisierung mittels Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie

Um die thermische Zersetzung, zu analysieren, wurden die Co_3B -Nanopartikel mittels Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Hierfür wurden sie auf 750 K erhitzt, ca. 12 h bei dieser Temperatur gehalten, und dann wurden insgesamt neun Messungen (je ca. eine Stunde) bei dieser Temperatur durchgeführt (Abbildung 76). Den Pulverdiffraktogrammen zufolge veränderte sich Co_3B unter diesen Bedingungen nicht. Sowohl während des Erhitzens als auch danach waren keine Fremdreﬂexe zu beobachten. Aufgrund der durch die geringe Partikelgröße verursachten breiten Reflexe ist es möglich, dass kleine Mengen von Fremdphasen nicht sichtbar waren.

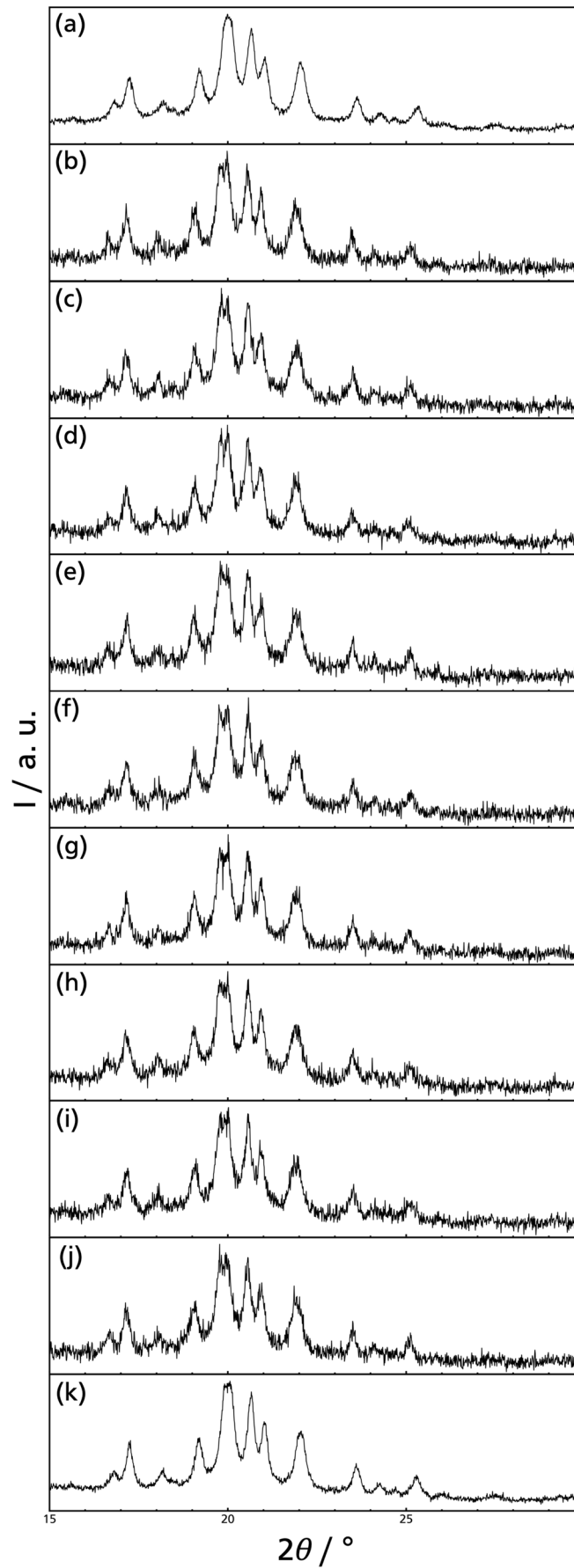


Abbildung 76: Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktogramme von Co_3B Nanopartikeln gemessen bei (a) Raumtemperatur (vor dem Erhitzen), (b)-(j) 750 K und (k) Raumtemperatur (nach dem Erhitzen).

3.7.6. Charakterisierung mittels Transmissionselektronenmikroskopie

Die Co_3B -Nanopartikel wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie untersucht (Abbildung 77). Es war zu erkennen, dass die Partikel stark agglomeriert waren, da sie ferromagnetisch waren. Weiterhin konnte durch Auswertung der Hellfeld-Aufnahmen berechnet werden, dass der durchschnittliche Partikeldurchmesser $11 (\pm 5) \text{ nm}$ betrug. Die mittels TEM bestimmte Partikelgröße war somit kleiner als die mittels Rietveld-Anpassung ermittelte Kristallitgröße. Da die Probe allerdings viele große Agglomerate enthielt, welche nicht im TEM analysiert werden konnten, ist die mittels TEM bestimmte Partikelgröße möglicherweise fehlerbehaftet, da diese Agglomerate größere Partikel enthalten könnten. Die Elektronenbeugung (Abbildung 77 (d)) zeigte, dass die Agglomerate polykristallin waren. Die zehnminütige Untersuchung der Probe mit dem Elektronenstrahl führte zur Zersetzung des metastabilen Borids.

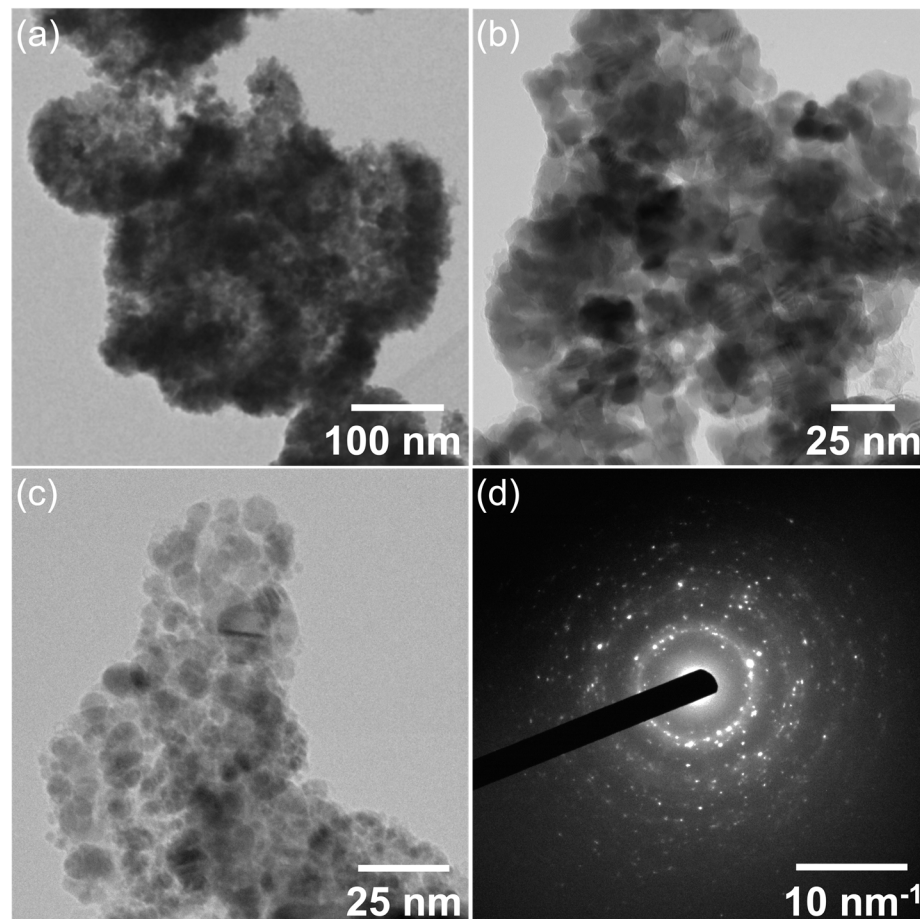


Abbildung 77: (a), (b) und (c) Hellfeld-Aufnahmen und (d) Elektronenbeugung eines Agglomerats der Co_3B -Nanopartikel.

3.7.7. Ergebnisse

Aus Tetrahydrofuran konnten nach Temperaturbehandlung bei 773 K phasenreine Co_3B -Nanopartikel erhalten werden. Hierfür war es wichtig, die Partikel nach der Reaktion einmal

schnell mit Ethanol zu waschen, wobei es zu einer Wärme- und Gasentwicklung kam. Eine Veränderung der Waschprozedur führte zu Gemischen der Cobaltboride CoB , Co_2B und Co_3B und konnte durch die starke Wärmeentwicklung sogar in einer Entzündung des Ethanoldampfs resultieren. Ebenso durfte das Zwischenprodukt nicht über 773 K erhitzt werden, da sonst elementares Cobalt als Nebenphase gebildet wurde.

Da Co_3B laut Phasendiagramm^[366] zwischen 1118 und 1398 K stabil ist, wurde versucht, die Probe bei 1223 K sechs Stunden zu lagern und dann abzuschrecken, um größere und kristallinere Partikel zu erhalten. Nach dieser Temperaturbehandlung waren allerdings Reflexe von Co_2B und Co im Röntgenpulverdiffraktogramm sichtbar. Möglicherweise könnte durch längere Lagerung bei 1223 K eine phasenreine Probe erhalten werden.

Die Messung der Magnetisierung der Co_3B -Nanopartikel in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld zeigte bei 5 K eine Sättigungsmagnetisierung von 91 emu/g, was einem magnetischen Moment von $1,0 \mu_{\text{B}}/\text{Co}$ entspricht. Es konnte somit annähernd die von Fruchart^[358] beschriebene Magnetisierung von $1,11 \mu_{\text{B}}/\text{Co}$ (bei 4,2 K) erreicht werden. Die Koerzitivfeldstärke betrug bei 5 K ca. 1,4 kOe.

Durch Messung der Magnetisierung der Co_3B -Nanopartikel in Abhängigkeit der Temperatur mittels *Zero-Field-Cooled*- und *Field-Cooled*-Methode konnte eine Blockierungstemperatur von 695 K bestimmt werden. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur konnte allerdings beobachtet werden, dass die Magnetisierung stieg, was auf den thermischen Zerfall der Probe zurückzuführen war. Möglicherweise entstand elementares Cobalt, welches ein höheres magnetisches Moment als Co_3B hat ($1,6\text{--}1,7 \mu_{\text{B}}/\text{Co}$). Durch Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie wurde versucht, diese Phase zu identifizieren. Aufgrund der Nanokristallinität der Co_3B -Partikel und der hieraus resultierenden breiten Reflexe konnte die Nebenphase allerdings nicht identifiziert werden. Die Curie-Temperatur betrug 710 K.

Die Analyse mittels Transmissionselektronenmikroskopie zeigte aufgrund der ferromagnetischen Eigenschaften und großen Oberfläche der Partikel große Agglomerate. Eine durchschnittliche Partikelgröße von $11 (\pm 5)$ nm konnte durch Auswertung der Hellfeld-Aufnahmen bestimmt werden. Diese wich von der mittels Röntgenpulverdiffraktometrie bestimmten Kristallitgröße von $15,1(2)$ nm ab. Aufgrund der starken Agglomeration der Partikel konnten nicht alle Agglomerate mittels Transmissionselektronenmikroskopie untersucht werden, wodurch die durch Auswertung der Hellfeld-Aufnahmen bestimmte Partikelgröße möglicherweise fehlerbehaftet ist.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Die in dieser Arbeit vorgestellten Methoden für die Synthese von hochreinen nanoskaligen Übergangsmetallen, Übergangsmetallnitriden und -boriden ermöglichten die Untersuchung insbesondere magnetischer Größeneffekte und katalytischer Eigenschaften dieser Stoffe. Die Produkte waren größtenteils phasenrein und nahezu frei von Verunreinigungen durch Sauerstoff und Kohlenstoff. Die geringen Verunreinigungen, welche bei einer Verbindung mittels Elementaranalyse analysiert werden konnten, sind vermutlich auf das an der Oberfläche der Nanopartikel anhaftende Methanol zurückzuführen. Als Ausnahme sind die Mangannitride zu nennen, welche möglicherweise durch Reaktion mit der Quarzglasoberfläche bei der Temperaturbehandlung ($T \geq 773 \text{ K}$) zur MnO-Bildung neigten. Durch Variation der Temperatur bei der, der Synthese folgenden, Temperaturbehandlung konnten Umwandlungsprozesse der verschiedenen Phasen ineinander beobachtet werden. Der Stickstoffgehalt und somit die physikalischen Eigenschaften konnten somit variiert werden. Mit dieser Methode konnten große Produktmengen (bis zu 2 g pro Ansatz) hergestellt werden, welche eine Untersuchung vieler physikalischer und katalytischer Eigenschaften, insbesondere der magnetischen Eigenschaften, möglich machten.

Im System Fe-N wurden ϵ -Fe₂N- und ϵ -Fe₃N-Nanopartikel durch Reaktion von Eisen(II)-bromid und Natrium in flüssigem Ammoniak mit anschließender Temperaturbehandlung hergestellt und untersucht. Die ϵ -Fe₂N-Nanopartikel wurden nach Temperaturbehandlung bei 473 K erhalten und hatten eine Partikelgröße von $15,1 \pm 8,0 \text{ nm}$. Nach Temperaturbehandlung bei 573 K wurden ϵ -Fe₃N-Nanopartikel erhalten. Die durch Rietveld-Anpassung bestimmte Kristallitgröße betrug $15,8(1) \text{ nm}$ und mittels Transmissionselektronenmikroskopie konnte eine Partikelgröße von $15,4 \pm 4,1 \text{ nm}$ bestimmt werden. Die magnetischen Messungen zeigten eine Sättigungsmagnetisierung von 144 emu/g ($1,5 \mu_B/\text{Fe}$), eine Curie-Temperatur von 500 K und eine Blockierungstemperatur von 410 K. Die Sättigungsmagnetisierung der ϵ -Fe₂N bei 300 K war mit 16 emu/g deutlich niedriger als bei den ϵ -Fe₃N-Nanopartikeln (106 emu/g). Außerdem konnte der thermische Zerfall der sogenannten ϵ -Phase beobachtet werden. Eine Temperaturbehandlung bei 673 K führte zu einer Mischung aus γ -Fe₄N, ϵ -Fe₃N und α -Fe. Nach Temperaturbehandlung bei 773 K bzw. 873 K war phasenreines α -Fe zu erkennen.

ϵ -Fe₃N konnte außerdem durch vorsichtigen Kontakt mit einem Stickstoff-Luft- bzw. Argon-Luft-Gemisch partiell oxidiert werden. Die so entstandenen Core-Shell-Partikel konnten mittels STEM-EELS und ELNES untersucht werden. Magnetische Messungen zeigten eine Verbreiterung und Verschiebung der Hysteresekurve bei ZFC- und FC-Messungen, welche

jedoch nicht ausschließlich auf den *Exchange Bias*-Effekt, sondern auf eine Kombination verschiedener Austauschwechselwirkungen zurückzuführen war.

Das System Mn-N zeigte in vielerlei Hinsicht ein dem System Fe-N ähnliches Verhalten. Durch Reaktion von Mangan(II)-bromid mit Natrium in flüssigem Ammoniak konnten phasenreine η -Mn₃N₂- und Mn₂N_{0,86}-Nanopartikel erhalten werden. Beide Produkte wurden nach Temperaturbehandlung bei 573 K erhalten. Entscheidend für den Stickstoffgehalt des Produktes war, anders als bei den Eisennitriden, das Verhältnis der Eduktmenge zur Ammoniakmenge. Stickstoffreichere Mangannitride konnten bei kleineren Eduktmengen in derselben Lösungsmittelmenge erhalten werden. Durch Erhöhung der Temperatur auf 673 bzw. 773 K wurde ein Partikelwachstum bewirkt. Die weitere Erhöhung der Temperatur führte zunächst zur Ausbildung von ε -Mn₄N und schließlich α -Mn. Ein weiterer Unterschied der Mangannitride zu den Eisennitriden ist die Reaktion der Mangannitride mit Quarzglas ab einer Temperatur von 773 K, welche zur Bildung von MnO führte.

Der Hartstoff CrN konnte in Form von Nanopartikeln durch Reaktion von Chrom(III)-chlorid und Natrium in flüssigem Ammoniak nach Temperaturbehandlung bei 773 oder 873 K phasenrein erhalten werden. Die Kristallitgröße betrug 9,9(1) nm nach Temperaturbehandlung bei 773 K. Nach Temperaturbehandlung bei 1073 K wurde Cr₂N annähernd phasenrein erhalten. CrN wurde mittels Transmissionselektronenmikroskop untersucht. Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie und Elementaranalyse konnte bestätigt werden, dass das Cr:N-Verhältnis annähernd bei 1:1 lag. Über Tieftemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie, magnetische Messungen und dynamische Differenzkalorimetrie konnte die Phasenumwandlung von der Raumgruppe *Fm-3m* zu *Pnma* bei 258,5 K beobachtet werden. Bei der elektrochemischen Wasserspaltung zeigten die Chromnitrid-Nanopartikel sowohl als Katalysator für die Wasserstoff- als auch für die Sauerstoffbildungsreaktion eine exzellente Aktivität. Bei der Wasserstoffbildung wurde eine *Onset*-Überspannung von 136 mV und bei der Sauerstoffbildung eine *Onset*-Überspannung von 320 mV erreicht.

Analog zu CrN konnte VN aus Vanadium(III)-chlorid und Natrium in flüssigem Ammoniak erhalten werden. Es kristallisierte ebenfalls im Natriumchlorid-Strukturtyp und zeigte nach Temperaturbehandlung bei 773 K eine Kristallitgröße von 4,8(1) nm und nach 873 K eine Kristallitgröße von 12,7(5) nm. Anders als bei Chromnitrid konnte die in der Literatur^[284] beschriebene Tieftemperatur-Phasenumwandlung nicht mittels Tieftemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie beobachtet werden.

Bei allen Übergangsmetallnitriden wäre insbesondere die Untersuchung des amorphen Zwischenprodukts interessant, um den Ablauf der Reaktion in flüssigem Ammoniak besser zu

verstehen. Möglicherweise wäre eine Analyse mittels EXAFS oder EELS denkbar. Ebenso wäre es denkbar, Mößbauerspektroskopie an den eisenhaltigen Rohprodukten durchzuführen. Bislang waren diese Analysemethoden aber aufgrund der hohen Luftempfindlichkeit der amorphen Rohprodukte nicht möglich. Eine Beeinflussung der Partikelgröße und des Stickstoffgehalts wäre über eine bessere Kontrolle der für die Synthese kondensierten Ammoniakmenge zu erreichen. Dies wäre beispielsweise über die Kondensation der gewünschten Lösungsmittelmenge in ein graduiertes Gefäß vor der Reaktion und die anschließende Destillation in das Reaktionsgefäß denkbar. Hierdurch würde allerdings die Reaktionsdauer verlängert werden, da die Kondensation des Ammoniaks viel Zeit in Anspruch nimmt. Ebenso könnte versucht werden, ausgewählte nanokristalline Übergangsmetallnitride mittels *Spark-Plasma-Sintering* zu verdichten, um dichte keramische Materialien herzustellen.

Weiterhin konnten Cobalt-Nanopartikel aus flüssigem Ammoniak durch Reaktion von Cobalt(II)-chlorid mit Natrium erhalten werden. Das Vorliegen von Stapelfehlern konnte mittels Transmissionselektronenmikroskopie und Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht werden. Die Sättigungsmagnetisierung dieser Partikel betrug 157 emu/g ($1,66 \mu_B/\text{Co}$) und bestätigte die hohe Reinheit der Partikel. Eine Umsetzung der Cobalt-Nanopartikel mit Ytterbium in flüssigem Ammoniak führte nicht wie erhofft zu einer intermetallischen Verbindung, sondern vielmehr zu einer Ytterbiumnitrid-Nebenphase.

Durch die Umsetzungen in Bombenrohren mit flüssigem Ammoniak bei erhöhtem Druck konnte eine Bandbreite an neuen Reaktionswegen ermöglicht werden. Viele Produkte konnte allerdings durch Röntgenpulverdiffraktometrie nicht identifiziert werden. Die Produkte waren zwar größtenteils kristallin, lagen aber in Phasengemischen vor. Die Zucht von Einkristallen benötigt mehr Zeit oder höhere Temperaturen, würde aber die Kristallstrukturaufklärung erleichtern. Nachdem die Kristallstruktur einiger möglicher Nebenprodukte, wie Metallsalz-Ammoniakate, aufgeklärt ist, wäre vermutlich auch die Zuordnung von Reflexen im Röntgenpulverdiffraktogramm zu einzelnen Phasen einfacher. Bislang gibt es keine eindeutigen Beweise für die Bildung der gewünschten intermetallischen Samarium-Cobalt-Verbindung. Die Vielzahl an möglichen Produkten und Reaktionswegen erschwert zwar die Identifikation von Verbindungen, sie ermöglicht aber durch die außergewöhnlichen Reaktionsbedingungen auch den Zugang zu neuen Verbindungen. Die bisherigen Erkenntnisse sind ein erster wichtiger Schritt auf dem Weg zu intermetallischen Samarium-Cobalt-Verbindungen.

Die Synthese von metastabilen Co_3B -Nanopartikeln war aus Tetrahydrofuran durch Reaktion von Lithiumtetrahydridoborat mit Cobalt(II)-bromid erstmals möglich. Das anschließende Waschen mit Ethanol hatte bei dieser Reaktion einen entscheidenden Einfluss auf die

Produktzusammensetzung. Nach Temperaturbehandlung bei 773 K konnten 10-15 nm große Partikel erhalten werden. Bei 5 K betrug ihre Sättigungsmagnetisierung 91 emu/g ($1,0 \mu_B/\text{Co}$) und die Koerzitivfeldstärke ca. 1,4 kOe. Die Blockierungstemperatur dieser Partikel lag bei 695 K. Die Curie-Temperatur betrug 710 K.

Für die weitere Untersuchung des amorphen Rohprodukts kommt neben EELS und EXAFS auch Festkörper-NMR in Frage. Diese Analysen würden helfen, den Einfluss des Waschprozesses auf die Produktzusammensetzung zu verstehen. Außerdem sind die Co_3B -Nanopartikel aufgrund ihrer Luftstabilität und der hohen Aktivität verwandter Phasen ein vielversprechender Katalysator für die elektrochemische Wasserspaltung. Ergänzend könnte versucht werden, die von Pal et al.^[363] hergestellte Mischkristallreihe $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{B}$ in Form von Nanopartikeln herzustellen und ebenfalls die magnetischen Eigenschaften zu bestimmen.

Literaturverzeichnis

- [1] O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Bruck, C. H. Chen, S. G. Sankar, J. P. Liu, *Advanced Materials* **2011**, 23, 821.
- [2] B. Balamurgan, D. J. Sellmyer, G. C. Hadjipanayis, R. Skomski, *Scripta Materialia* **2012**, 67, 542.
- [3] N. Poudyal, J. Ping Liu, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2013**, 46, 043001.
- [4] M. Banobre-Lopez, A. Teijeiro, J. Rivas, *Reports of Practical Oncology & Radiotherapy* **2013**, 18, 397.
- [5] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2003**, 36, R167.
- [6] A. H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Angewandte Chemie* **2007**, 119, 1242.
- [7] J. Gao, H. Gu, B. Xu, *Accounts of Chemical Research* **2009**, 42, 1097.
- [8] V. V. Mody, A. Cox, S. Shah, A. Singh, W. Bevins, H. Parihar, *Applied Nanoscience* **2013**, 4, 385.
- [9] S. Singamaneni, V. N. Bliznyuk, C. Binek, E. Y. Tsymbal, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21, 16819.
- [10] E. S. Murdock, R. F. Simmons, R. Davidson, *IEEE Transactions on Magnetics* **1992**, 28, 3078.
- [11] S. Suzuki, H. Sakumoto, J. Minegishi, Y. Omote, *IEEE Transactions on Magnetics* **1981**, 17, 3017.
- [12] S. F. Matar, G. Demazeau, B. Siberchicot, *IEEE Transactions on Magnetics* **1990**, 26, 60.
- [13] C. V. Yerin, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2017**, 431, 27.
- [14] L. Vékás, M. Raşa, D. Bica, *Journal of Colloid and Interface Science* **2000**, 231, 247.
- [15] M. Zahn, *Journal of Nanoparticle Research* **2001**, 3, 73.
- [16] S. Chikazumi, S. Taketomi, M. Ukita, M. Mizukami, H. Miyajima, M. Setogawa, Y. Kurihara, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1987**, 65, 245.
- [17] Z. Shen, A. Wu, X. Chen, *Molecular Pharmaceutics* **2017**, 14, 1352.
- [18] Y. Bao, J. A. Sherwood, Z. Sun, *Journal of Materials Chemistry C* **2018**, 6, 1280.
- [19] J. Estelrich, M. J. Sanchez-Martin, M. A. Busquets, *International Journal of Nanomedicine* **2015**, 10, 1727.
- [20] L. E. Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic Press, New York, 1971.
- [21] E. O. Hall, *Proceedings of the Physical Society, London, Section B* **1951**, 64, 747.
- [22] N. J. Petch, *Journal of the Iron and Steel Institute* **1953**, 174, 25.
- [23] W. Yang, S. Rehman, X. Chu, Y. Hou, S. Gao, *ChemNanoMat* **2015**, 1, 376.
- [24] J. S. J. Hargreaves, *Coordination Chemistry Reviews* **2013**, 257, 2015.
- [25] B. Mazumder, A. L. Hector, *Journal of Materials Chemistry* **2009**, 19, 4673.
- [26] Y. Zhang, B. Ouyang, J. Xu, G. Jia, S. Chen, R. S. Rawat, H. J. Fan, *Angewandte Chemie* **2016**, 128, 8812.
- [27] N. Kalyon, K. Hofmann, J. Malter, M. Lucas, P. Claus, B. Albert, *Journal of Catalysis* **2017**, 352, 436.

-
-
- [28] S. Carenco, D. Portehault, C. Boissiere, N. Mezailles, C. Sanchez, *Chemical Reviews* **2013**, *113*, 7981.
- [29] J. Masa, I. Sinev, H. Mistry, E. Ventosa, M. de la Mata, J. Arbiol, M. Muhler, B. Roldan Cuenya, W. Schuhmann, *Advanced Energy Materials* **2017**, *7*.
- [30] J. Masa, P. Weide, D. Peeters, I. Sinev, W. Xia, Z. Sun, C. Somsen, M. Muhler, W. Schuhmann, *Advanced Energy Materials* **2016**, *6*, 1502313.
- [31] M. Driess, C. Walter, P. W. Menezes, M. Lerch, S. Orthmann, B. Kaiser, J. Schuch, P. Connor, *Angewandte Chemie* **2018**, *130*, 706.
- [32] T. Osaka, H. Ishibashi, T. Endo, T. Yoshida, *Electrochimica Acta* **1981**, *26*, 339.
- [33] H. Li, P. Wen, Q. Li, C. Dun, J. Xing, C. Lu, S. Adhikari, L. Jiang, D. L. Carroll, S. M. Geyer, *Advanced Energy Materials* **2017**, 1700513.
- [34] J. Xie, Y. Xie, *Chemistry - A European Journal* **2016**, *22*, 3588.
- [35] S.-H. Cho, K. R. Yoon, K. Shin, J.-W. Jung, C. Kim, J. Y. Cheong, D.-Y. Youn, S. W. Song, G. Henkelman, I.-D. Kim, *Chemistry of Materials* **2018**, *30*, 5941.
- [36] N. Y. Kim, J. H. Lee, J. A. Kwon, S. J. Yoo, J. H. Jang, H.-J. Kim, D.-H. Lim, J. Y. Kim, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2017**, *46*, 298.
- [37] H. Kim, M. K. Cho, J. A. Kwon, Y. H. Jeong, K. J. Lee, N. Y. Kim, M. J. Kim, S. J. Yoo, J. H. Jang, H.-J. Kim, S. W. Nam, D.-H. Lim, E. Cho, K.-Y. Lee, J. Y. Kim, *Nanoscale* **2015**, *7*, 18429.
- [38] J. A. Kwon, M.-S. Kim, D. Y. Shin, J. Y. Kim, D.-H. Lim, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2017**, *49*, 69.
- [39] E. Zintl, J. Goubeau, W. Dullenkopf, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1931**, *A154*, 1.
- [40] N. Cordente, M. Respaud, F. Senocq, M.-J. Casanove, C. Amiens, B. Chaudret, *Nano Letters* **2001**, *1*, 565.
- [41] D. A. van Leeuwen, J. M. van Ruitenbeek, L. J. de Jongh, A. Ceriotti, G. Pacchioni, O. D. Haberen, N. Rosch, *Physical Review Letters* **1994**, *73*, 1432.
- [42] B. D. Cullity, C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009.
- [43] N. A. Spaldin, *Magnetic Materials - Fundamentals and Applications*, 2. Auflage, Cambridge University Press, Cambridge, 2011.
- [44] S. Sugimoto, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2011**, *44*, 064001.
- [45] L. Néel, *Annales de Géophysique* **1949**, *5*, 99.
- [46] X. Batlle, A. Labarta, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2002**, *35*, R15.
- [47] V. Lopez-Dominguez, J. M. Hernández, J. Tejada, R. F. Ziolo, *Chemistry of Materials* **2012**, *25*, 6.
- [48] C. C. Yang, Q. Jiang, *Acta Materialia* **2005**, *53*, 3305.
- [49] R. Evans, U. Nowak, F. Dorfbauer, T. Shrefl, O. Mryasov, R. W. Chantrell, G. Grochola, *Journal of Applied Physics* **2006**, *99*.
- [50] A. E. Berkowitz, W. J. Schuele, P. J. Flanders, *Journal of Applied Physics* **1968**, *39*, 1261.

-
-
- [51] M. Respaud, J. M. Broto, H. Rakoto, A. R. Fert, L. Thomas, B. Barbara, M. Verelst, E. Snoeck, P. Lecante, A. Mosset, J. Osuna, T. Ould Ely, C. Amien, B. Chaudret, *Physical Review B* **1998**, 57, 2925.
- [52] J. M. Wesselinowa, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2010**, 322, 234.
- [53] G. N. Rao, Y. D. Yao, J. W. Chen, *IEEE Transactions on Magnetics* **2005**, 41, 3409.
- [54] S. A. Makhlof, F. T. Parker, F. E. Spada, A. E. Berkowitz, *Journal of Applied Physics* **1997**, 81, 5561.
- [55] R. H. Kodama, S. A. Makhlof, A. E. Berkowitz, *Physical Review Letters* **1997** 79, 1393.
- [56] T. Hyeon, S. S. Lee, J. Park, Y. Chung, H. B. Na, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, 12798.
- [57] W. S. Seo, H. H. Jo, K. Lee, B. Kim, S. J. Oh, J. T. Park, *Angewandte Chemie* **2004**, 116, 1135.
- [58] Y. Wang, C. M. Yang, W. Schmidt, B. Spliethoff, E. Bill, F. Schüth, *Advanced Materials* **2005**, 17, 53.
- [59] S. Thota, J. H. Shim, M. S. Seehra, *Journal of Applied Physics* **2013**, 114, 214307.
- [60] X. G. Zheng, C. N. Xu, K. Nishikubo, K. Nishiyama, W. Higemoto, W. J. Moon, E. Tanaka, E. S. Otabe, *Physical Review B* **2005**, 72, 014464.
- [61] W. H. Meiklejohn, C. P. Bean, *Physical Review* **1956**, 102, 1413.
- [62] S. Giri, M. Patra, S. Majumdar, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2011**, 23, 073201.
- [63] M. H. Phan, J. Alonso, H. Khurshid, P. Lampen-Kelley, S. Chandra, K. Stojak Repa, Z. Nemati, R. Das, O. Iglesias, H. Srikanth, *Nanomaterials* **2016**, 6, 221.
- [64] J. Nogués, I. K. Schuller, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1999**, 192, 203.
- [65] A. E. Berkowitz, K. Takano, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1999**, 200, 552.
- [66] V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord, J. Nogués, *Nature* **2003**, 423, 850.
- [67] D. O. Smith, *Review of Scientific Instruments* **1956**, 27, 261.
- [68] S. Foner, *Review of Scientific Instruments* **1959**, 30, 548.
- [69] R. L. Fagaly, *Review of Scientific Instruments* **2006**, 77, 101101.
- [70] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Physical Review* **1957**, 106, 162.
- [71] P. A. Joy, P. S. A. Kumar, S. K. Date, *Journal of Physics: Condensed Matter* **1998**, 10, 11049.
- [72] D. Peddis, C. Cannas, A. Musinu, G. Piccaluga, *Journal of physical Chemistry C* **2008**, 112, 5141.
- [73] I. J. Bruvera, P. Mendoza Zélis, M. Pilar Calatayud, G. F. Goya, F. H. Sánchez, *Journal of Applied Physics* **2015**, 118, 184304.
- [74] C. Weidenthaler, *Nanoscale* **2011**, 3, 792.
- [75] P. Scherrer, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaft zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* **1918**, 98.

-
- [76] B. Terlan, A. A. Levin, F. Börrnert, F. Simon, M. Oschatz, M. Schmidt, R. Cardoso-Gil, T. Lorenz, I. A. Baburin, J.-O. Joswig, A. Eychmüller, *Chemistry of Materials* **2015**, 27, 5106.
- [77] S. Rades, S. Kraemer, R. Seshadri, B. Albert, *Chemistry of Materials* **2014**, 26, 1549.
- [78] A. Longo, L. Sciortino, F. Giannici, A. Martorana, *Journal of Applied Crystallography* **2014**, 47, 1562.
- [79] B. H. Toby, *Powder Diffraction* **2006**, 21, 67.
- [80] *Programm TOPAS 4.2*, Bruker AXS: Karlsruhe, Germany, **2009**.
- [81] D. R. G. Mitchell, *Microscopy Research and Technique* **2008**, 71, 588.
- [82] P. A. Stadelmann, *Ultramicroscopy* **1987**, 21, 131.
- [83] G. Cliff, G. W. Lorimer, *Journal of Microscopy* **1975**, 103, 203.
- [84] R. F. Egerton, *Reports on Progress in Physics* **2009**, 72, 016502.
- [85] Z. W. Seh, J. Kibsgaard, C. F. Dickens, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, T. F. Jaramillo, *Science* **2017**, 355, 4998.
- [86] E. Skúlason, V. Tripkovic, M. E. Björketun, S. Gudmundsdóttir, G. Karlberg, J. Rossmeisl, T. Bligaard, H. Jónsson, J. K. Nørskov, *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, 18182.
- [87] D. Strmcnik, P. P. Lopes, B. Genorio, V. R. Stamenkovic, N. M. Markovic, *Nano Energy* **2016**, 29, 29.
- [88] P. C. Vesborg, B. Seger, I. Chorkendorff, *Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, 6, 951.
- [89] M. E. Björketun, A. S. Bondarenko, B. L. Abrams, I. Chorkendorff, J. Rossmeisl, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, 12, 10536.
- [90] W. F. Chen, C. H. Wang, K. Sasaki, N. Marinkovic, W. Xu, J. T. Muckerman, Y. Zhu, R. R. Adzic, *Energy & Environmental Science* **2013**, 6, 943.
- [91] E. J. Popczun, J. R. McKone, C. G. Read, A. J. Biacchi, A. M. Wiltrout, N. S. Lewis, R. E. Schaak, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135, 9267.
- [92] W. Wu, X.-Y. Wu, S.-S. Wang, C.-Z. Lu, *RSC Advances* **2018**, 8, 39291.
- [93] A. Sumboja, T. An, H. Y. Goh, M. Lubke, D. P. Howard, Y. Xu, A. D. Handoko, Y. Zong, Z. Liu, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018**, 10, 15673.
- [94] P. R. Jothi, Y. Zhang, J. P. Scheifers, H. Park, B. P. T. Fokwa, *Sustainable Energy & Fuels* **2017**, 1, 1928.
- [95] H. Park, A. Encinas, J. P. Scheifers, Y. Zhang, B. P. T. Fokwa, *Angewandte Chemie* **2017**, 129, 5667.
- [96] Y. Abghoui, E. Skúlason, *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, 121, 24036.
- [97] W. F. Chen, J. T. Muckerman, E. Fujita, *Chemical Communications* **2013**, 49, 8896.
- [98] B. Cao, G. M. Veith, J. C. Neufeind, R. R. Adzic, P. G. Khalifah, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135, 19186.
- [99] X. Peng, C. Pi, X. Zhang, S. Li, K. Huo, P. K. Chu, *Sustainable Energy & Fuels* **2019**, 3, 366.
- [100] M. Tahir, L. Pan, F. Idrees, X. Zhang, L. Wang, J.-J. Zou, Z. L. Wang, *Nano Energy* **2017**, 37, 136.
-

-
- [101] C. C. McCrory, S. Jung, J. C. Peters, T. F. Jaramillo, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 16977.
- [102] M. S. Burke, L. J. Enman, A. S. Batchellor, S. Zou, S. W. Boettcher, *Chemistry of Materials* **2015**, *27*, 7549.
- [103] J. Masa, C. Andronesco, H. Antoni, I. Sinev, S. Seisel, K. Elumeeva, S. Barwe, S. Marti-Sanchez, J. Arbiol, B. Roldan Cuenya, M. Muhler, W. Schuhmann, *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 235.
- [104] S. Klemenz, J. Schuch, S. Hawel, A. M. Zieschang, B. Kaiser, W. Jaegermann, B. Albert, *ChemSusChem* **2018**, *11*, 3150.
- [105] G. Jander, *Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1949.
- [106] D. Nicholls, *Topics in Inorganic and General Chemistry, Monograph 17: Inorganic Chemistry in Liquid Ammonia*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1979.
- [107] W. Biltz, G. F. Hüttig, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1919**, *109*, 89.
- [108] W. Biltz, E. Rahlfs, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1925**, *148*, 145.
- [109] W. Biltz, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1923**, *130*, 93.
- [110] W. Weyl, *Poggendorff's Annalen der Physik* **1864**, *121*, 601.
- [111] W. Weyl, *Poggendorff's Annalen der Physik* **1864**, *123*, 350.
- [112] U. Schindewolf, *Journal of Physical Chemistry* **1984**, *88*, 3820.
- [113] V. V. Chaban, O. V. Prezhdo, *Journal of Physical Chemistry B* **2016**, *120*, 2500.
- [114] S. Hartweg, A. H. West, B. L. Yoder, R. Signorell, *Angewandte Chemie* **2016**, *128*, 12535.
- [115] J. C. Warf, W. L. Korst, *Journal of Physical Chemistry* **1956**, *60*, 1590.
- [116] J. F. Chittum, H. Hunt, *Journal of Physical Chemistry* **1936**, *40*, 581.
- [117] M. C. R. Symons, *Chemical Society Reviews* **1976**, *5*, 337.
- [118] J. J. Lagowski, *Pure and Applied Chemistry* **1971**, *25*, 429.
- [119] W. J. Peer, J. J. Lagowski, *Journal of Physical Chemistry* **1980**, *84*, 1110.
- [120] J. C. Thompson, *Electrons in Liquid Ammonia*, Oxford University Press, Oxford, 1976.
- [121] C. A. Kraus, *Journal of the American Chemical Society* **1908**, *30*, 1323.
- [122] M. Yamamoto, Y. Nakamura, M. Shimoji, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1* **1972**, *68*, 135.
- [123] M. Yamamoto, Y. Nakamura, M. Shimoji, *Transactions of the Faraday Society* **1971**, *67*, 2292.
- [124] Y. Nakamura, Y. Horie, M. Shimoji, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1* **1974**, *70*, 1376.
- [125] M. Schulz-Dobrick, K. V. Sarathy, M. Jansen, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 12816.
- [126] C. Schöttle, S. Rudel, R. Popescu, D. Gerthsen, F. Kraus, C. Feldmann, *ACS Omega* **2017**, *2*, 9144.

-
- [127] C. Schöttle, D. E. Doronkin, R. Popescu, D. Gerthsen, J. D. Grunwaldt, C. Feldmann, *Chemical Communications* **2016**, 52, 6316.
- [128] R. K. Baldwin, K. A. Pettigrew, E. Ratai, M. P. Augustine, S. M. Kauzlarich, *Chemical Communications* **2002**, 1822.
- [129] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chemical Reviews* **1996**, 96, 877.
- [130] R. D. Rieke, *Science* **1989**, 246, 1260.
- [131] S. M. Kauzlarich, S. R. Brown, G. J. Snyder, *Dalton Transactions* **2007**, 21, 2099.
- [132] E. S. Toberer, A. F. May, G. J. Snyder, *Chemistry of Materials* **2010**, 22, 624.
- [133] S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier, A. Schier, T. F. Fässler, *Angewandte Chemie* **2011**, 123, 3712.
- [134] N. O. Cappel, G. W. Watt, *Journal of Chemical Education* **1936**, 13, 231.
- [135] G. W. Watt, W. C. Fernelius, *Journal of the American Chemical Society* **1939**, 61, 2502.
- [136] T. E. Moore, G. W. Watt, *Journal of the American Chemical Society* **1942**, 64, 2772.
- [137] R. B. Holt, G. W. Watt, *Journal of the American Chemical Society* **1943**, 65, 988.
- [138] G. W. Watt, D. D. Davies, *Journal of the American Chemical Society* **1948**, 70, 3753.
- [139] G. W. Watt, C. W. Keenan, *Journal of the American Chemical Society* **1949**, 71, 3833.
- [140] G. W. Watt, *Chemical Reviews* **1950**, 46, 289.
- [141] G. W. Watt, W. A. Jenkins, *Journal of the American Chemical Society* **1951**, 73, 3275.
- [142] G. W. Watt, C. W. Keenan, *Journal of the American Chemical Society* **1952**, 74, 2048.
- [143] G. W. Watt, A. Broodo, W. A. Jenkins, S. G. Parker, *Journal of the American Chemical Society* **1954**, 76, 5989.
- [144] G. W. Watt, G. R. Choppin, J. L. Hall, *Journal of the Electrochemical Society* **1954**, 101, 235.
- [145] G. W. Watt, J. L. Hall, G. R. Choppin, P. S. Gentile, *Journal of the American Chemical Society* **1954**, 76, 373.
- [146] G. W. Watt, *Journal of Chemical Education* **1957**, 34, 538.
- [147] G. W. Watt, R. J. Thompson, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1959**, 9, 311.
- [148] G. W. Watt, L. J. Baye, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1964**, 26, 2099.
- [149] B. Yuan, M. Yang, H. Zhu, *Journal of Materials Research* **2009**, 24, 448.
- [150] Z. Han, H. M. Zhu, *Advanced Materials Research* **2012**, 512-515, 1849.
- [151] C. Schöttle, P. Bockstaller, D. Gerthsen, C. Feldmann, *Chemical Communications* **2014**, 50, 4547.
- [152] M. Yang, Q. Wang, M. Lv, H. Zhu, *Journal of the European Ceramic Society* **2016**, 36, 1899.
- [153] F. Gyger, Dissertation, *Mikroemulsionen mit flüssigem Ammoniak und ihre Verwendung zur Synthese von Nanomaterialien*, Karlsruher Institut für Technologie, **2013**.
- [154] F. Gyger, P. Bockstaller, D. Gerthsen, C. Feldmann, *Angewandte Chemie* **2013**, 125, 12671.
- [155] F. Gyger, P. Bockstaller, H. Groger, D. Gerthsen, C. Feldmann, *Chemical Communications* **2014**, 50, 2939.
-

-
- [156] T. G. Müller, Dissertation, *Über Metallazide und Silbersalze in flüssigem Ammoniak*, Philipps-Universität Marburg, **2016**.
- [157] H. Jacobs, H. Kistrup, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1977**, 435, 127.
- [158] H. Lux, *Anorganisch-Chemische Experimentierkunst*, 3. Auflage, Johann Ambrosius Barth, Leipzig, 1970.
- [159] T. Richter, R. Niewa, *Inorganics* **2014**, 2, 29.
- [160] J. Hausler, W. Schnick, *Chemistry - A European Journal* **2018**, 24, 11864.
- [161] H. W. Xiang, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **2004**, 33, 1005.
- [162] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 6. Auflage, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2009.
- [163] A.-M. Zieschang, J. D. Bocarsly, M. Dürschnabel, L. Molina-Luna, H.-J. Kleebe, R. Seshadri, B. Albert, *Chemistry of Materials* **2017**, 29, 621.
- [164] K. H. Jack, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **1951**, 208, 200.
- [165] F. Tessier, A. Navrotsky, R. Niewa, A. Leineweber, H. Jacobs, S. Kikkawa, M. Takahashi, F. Kanamaru, F. J. DiSalvo, *Solid State Sciences* **2000**, 2, 457.
- [166] M. Wessel, R. Dronskowski, *Chemistry - A European Journal* **2011**, 17, 2598.
- [167] D. Laniel, A. Dewaele, G. Garbarino, *Inorganic Chemistry* **2018**, 57, 6245.
- [168] L. Wu, R. Tian, B. Wan, H. Liu, N. Gong, P. Chen, T. Shen, Y. Yao, H. Gou, F. Gao, *Chemistry of Materials* **2018**, 30, 8476.
- [169] A. Leineweber, H. Jacobs, F. Hüning, H. Lueken, H. Schilder, W. Kockelmann, *Journal of Alloys and Compounds* **1999**, 288, 79.
- [170] A. Leineweber, H. Jacobs, *Journal of Alloys and Compounds* **2000**, 308, 178.
- [171] A. Leineweber, H. Jacobs, W. Kockelmann, S. Hull, *Physica B* **2000**, 276-278, 266.
- [172] A. Leineweber, H. Jacobs, F. Hüning, H. Lueken, W. Kockelmann, *Journal of Alloys and Compounds* **2001**, 2001, 21.
- [173] A. Leineweber, H. Jacobs, W. Kockelmann, S. Hull, D. Hinz-Hübner, *Journal of Alloys and Compounds* **2004**, 384, 1.
- [174] T. Liapina, A. Leineweber, E. J. Mittemeijer, W. Kockelmann, *Acta Materialia* **2004**, 52, 173.
- [175] Z. Q. Liu, A. Leineweber, K. Mitsuishi, K. Furuya, *Journal of Materials Science* **2006**, 41, 2673.
- [176] A. Leineweber, *Acta Materialia* **2007**, 55, 6651.
- [177] A. Leineweber, Dissertation, *Ordnungsverhalten von Stickstoff sowie Magnetismus in binären Nitriden einiger 3d-Metalle: Mn/N, Fe/N und Ni/N*, Universität Dortmund, **1999**.
- [178] S. B. Hendricks, P. R. Kesting, *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie* **1930**, 74, 511.
- [179] S. Kurian, N. S. Gajbhiye, *Chemical Physics Letters* **2010**, 493, 299.
- [180] G. M. Chen, N. K. Jaggi, J. B. Butt, E. B. Yeh, L. H. Schwartz, *Journal of Physical Chemistry* **1983**, 87, 5326.
-

-
- [181] H. Jacobs, D. Rechenbach, U. Zachwieja, *Journal of Alloys and Compounds* **1995**, 227, 10.
- [182] G. Shirane, W. J. Takei, S. L. Ruby, *Physical Review* **1962**, 126, 49.
- [183] J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnett, *Journal of Applied Physics* **1960**, 31, S342.
- [184] B. C. Frazer, *Physical Review* **1958**, 112, 751.
- [185] T. Takahashi, J. Burghaus, D. Music, R. Dronskowski, J. M. Schneider, *Acta Materialia* **2012**, 60, 2054.
- [186] T. Weber, L. de Wit, F. W. Saris, A. Königer, B. Rauschenbach, G. K. Wolf, S. Krauss, *Materials Science and Engineering: A* **1995**, 199, 205.
- [187] K. H. Jack, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1951**, 208, 216.
- [188] T. K. Kim, M. Takahashi, *Applied Physics Letters* **1972**, 20, 492.
- [189] S. Kikkawa, Y. Masubuchi, *Progress in Solid State Chemistry* **2018**, 51, 19.
- [190] I. Dirba, C. A. Schwöbel, L. V. B. Diop, M. Duerrschnabel, L. Molina-Luna, K. Hofmann, P. Komissinskiy, H. J. Kleebe, O. Gutfleisch, *Acta Materialia* **2017**, 123, 214.
- [191] R. Niewa, D. Rau, A. Wosylus, K. Meier, M. Hanfland, M. Wessel, R. Dronskowski, D. A. Dzivenko, R. Riedel, U. Schwarz, *Chemistry of Materials* **2009**, 21, 392.
- [192] S. Bhattacharyya, *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, 119, 1601.
- [193] Z. Schnepf, M. Thomas, S. Glatzel, K. Schlichte, R. Palkovits, C. Giordano, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21, 17760.
- [194] H. Jacobs, J. Bock, *Journal of the Less-Common Metals* **1987**, 134, 215.
- [195] I. Dirba, P. Komissinskiy, O. Gutfleisch, L. Alff, *Journal of Applied Physics* **2015**, 117, 173911.
- [196] W. B. Mi, Z. B. Guo, X. P. Feng, H. L. Bai, *Acta Materialia* **2013**, 61, 6387.
- [197] K. Yamaguchi, T. Yui, K. Yamaki, I. Takeya, K. Kadowaki, T. Suemasu, *Journal of Crystal Growth* **2007**, 301-302, 597.
- [198] K. Niwa, T. Terabe, D. Kato, S. Takayama, M. Kato, K. Soda, M. Hasegawa, *Inorganic Chemistry* **2017**, 56, 6410.
- [199] W. P. Clark, S. Steinberg, R. Dronskowski, C. McCammon, I. Kopenko, M. Bykov, L. Dubrovinsky, L. G. Akselrud, U. Schwarz, R. Niewa, *Angewandte Chemie* **2017**, 129, 7408.
- [200] A. Leineweber, *Zeitschrift für Kristallographie* **2011**, 226, 905.
- [201] K. Suzuki, H. Morita, T. Kaneko, H. Yoshida, H. Fujimori, *Journal of Alloys and Compounds* **1993**, 201, 11.
- [202] K. H. Jack, *Acta Crystallographica* **1952**, 5, 404.
- [203] C. Jing, S. X. Cao, J. C. Zhang, *Physical Review B* **2003**, 68, 224407.
- [204] M. Watanabe, E. Okunishi, K. Ishizuka, *Microscopy and Analysis* **2009**, 23, 5.
- [205] S. Lichtert, J. Verbeeck, *Ultramicroscopy* **2013**, 125, 35.
- [206] C. Colliex, T. Manoubi, C. Ortiz, *Physical Review B* **1991**, 44, 11402.
- [207] C. C. Calvert, A. Brown, R. Brydson, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2005**, 143, 173.
-

-
- [208] C. C. Ahn, *Transmission Electron Energy Loss Spectrometry in Materials Science and the EELS Atlas*, 2. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004.
- [209] A. Schneider, R. Gehrke, *Naturwissenschaften* **1962**, 49, 467.
- [210] D. Li, Z. D. Zhang, W. F. Li, W. J. Feng, C. J. Choi, B. K. Kim, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2006**, 307, 128.
- [211] D. P. Shoemaker, E. E. Rodriguez, R. Seshadri, I. S. Abumohor, T. Proffen, *Physical Review B* **2009**, 80, 144422.
- [212] J. E. Douglas, E. E. Levin, T. M. Pollock, J. C. Castillo, P. Adler, C. Felser, S. Krämer, K. L. Page, R. Seshadri, *Physical Review B* **2016**, 94, 094412.
- [213] H. Yang, H. Al-Britthen, E. Trifan, D. C. Ingram, A. R. Smith, *Journal of Applied Physics* **2002**, 91, 1053.
- [214] R. Niewa, *Zeitschrift für Kristallographie* **2002**, 217, 8.
- [215] N. Otsuka, Y. Hanawa, S. Nagakura, *physica status solidi (a)* **1977**, 43, K127.
- [216] M. Tabuchi, M. Takahashi, F. Kanamaru, *Journal of Alloys and Compounds* **1994**, 210, 143.
- [217] A. Leineweber, R. Niewa, H. Jacobs, W. Kockelmann, *Journal of Materials Chemistry* **2000**, 10, 2827.
- [218] K. Suzuki, T. Kaneko, H. Yoshida, Y. Obi, H. Fujimori, H. Morita, *Journal of Alloys and Compounds* **2000**, 306, 66.
- [219] H. Jacobs, C. Stüve, *Journal of the Less-Common Metals* **1984**, 96, 323.
- [220] G. Kreiner, H. Jacobs, *Journal of Alloys and Compounds* **1992**, 183, 345.
- [221] O. Prelinger, *Monatshefte für Chemie* **1894**, 15, 391.
- [222] M. Aoki, H. Yamane, M. Shimada, T. Kajiwara, *Materials Research Bulletin* **2004**, 39, 827.
- [223] M. N. Eddine, E. F. Bertaut, *Solid State Communications* **1977**, 23, 147.
- [224] M. Mekata, J. Haruna, H. Takaki, *Journal of the Physical Society of Japan* **1968**, 25, 234.
- [225] R. Juza, H. Puff, *Zeitschrift für Elektrochemie* **1957**, 61, 810.
- [226] G. W. Wiener, J. A. Berger, *JOM* **1955**, 7, 360.
- [227] W. J. Takei, R. R. Heikes, G. Shirane, *Physical Review* **1962**, 125, 1893.
- [228] R. Juza, *Advances In Inorganic Chemistry and Radiochemistry* **1966**, 9, 81.
- [229] A. Miura, T. Takei, N. Kumada, *Inorganic Chemistry* **2013**, 52, 11787.
- [230] I. P. Parkin, A. T. Rowley, *Journal of Materials Chemistry* **1995**, 5, 909.
- [231] S. I. U. Shah, A. L. Hector, X. Li, J. R. Owen, *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, 3, 3612.
- [232] J. Choi, E. G. Gillan, *Inorganic Chemistry* **2009**, 48, 4470.
- [233] W. M. Burgess, E. H. Smoker, *Chemical Reviews* **1931**, 8, 265.
- [234] C. Giordano, C. Erpen, W. Yao, B. Milke, M. Antonietti, *Chemistry of Materials* **2009**, 21, 5136.

-
-
- [235] B. Milke, C. Wall, S. Metzke, G. Clavel, M. Fichtner, C. Giordano, *Journal of Nanoparticle Research* **2014**, 16, 2795.
- [236] Y. Wu, M. Liu, H. Feng, J. Li, *Nanoscale* **2014**, 6, 14697.
- [237] S. Pang, L. Wang, G. Li, Z. Zhang, *Surface and Coatings Technology* **2007**, 201, 5451.
- [238] M. N. Eddine, E. F. Bertaut, M. Maunaye, *Acta Crystallographica* **1977**, B33, 2696.
- [239] S. Sasaki, K. Fujino, Y. Takéuchi, *Proceedings of the Japan Academy* **1979**, 55B, 43.
- [240] M. Mekata, *Journal of the Physical Society of Japan* **1962**, 17, 796.
- [241] N. Kunitomi, T. Yamada, Y. Nakai, Y. Fujii, *Journal of Applied Physics* **1969**, 40, 1265.
- [242] E. Lehrer, *Zeitschrift für Elektrochemie* **1930**, 36, 383.
- [243] A.-M. Zieschang, J. D. Bocarsly, M. Dürrschnabel, H.-J. Kleebe, R. Seshadri, B. Albert, *Chemistry of Materials* **2018**, 30, 1610.
- [244] L. Li, Q. Zhen, R. Li, *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials* **2015**, 22, 319.
- [245] F. Rivadulla, M. Banobre-Lopez, C. X. Quintela, A. Pineiro, V. Pardo, D. Baldomir, M. A. Lopez-Quintela, J. Rivas, C. A. Ramos, H. Salva, J. S. Zhou, J. B. Goodenough, *Nature Materials* **2009**, 8, 947.
- [246] L. M. Corliss, N. Elliott, J. M. Hastings, *Physical Review* **1960**, 117, 929.
- [247] A. Filippetti, W. E. Pickett, B. M. Klein, *Physical Review B* **1999**, 59, 7043.
- [248] A. Filippetti, N. A. Hill, *Physical Review Letters* **2000**, 85, 5166.
- [249] B. Alling, T. Marten, I. A. Abrikosov, *Physical Review B* **2010**, 82, 184430.
- [250] P. A. Bhobe, A. Chainani, M. Taguchi, T. Takeuchi, R. Eguchi, M. Matsunami, K. Ishizaka, Y. Takata, M. Oura, Y. Senba, H. Ohashi, Y. Nishino, M. Yabashi, K. Tamasaku, T. Ishikawa, K. Takenaka, H. Takagi, S. Shin, *Physical Review Letters* **2010**, 104, 236404.
- [251] Y. Liang, X. Yuan, W. Zhang, *Solid State Communications* **2010**, 150, 2045.
- [252] S. Wang, X. Yu, J. Zhang, M. Chen, J. Zhu, L. Wang, D. He, Z. Lin, R. Zhang, K. Leinenweber, Y. Zhao, *Physical Review B* **2012**, 86, 064111.
- [253] K. Alam, S. M. Disseler, W. D. Ratcliff, J. A. Borchers, R. Ponce-Pérez, G. H. Coccoletzi, N. Takeuchi, A. Foley, A. Richard, D. C. Ingram, A. R. Smith, *Physical Review B* **2017**, 96, 104433.
- [254] T. Rojas, S. E. Ulloa, *Physical Review B* **2017**, 96, 125203.
- [255] S.-J. Kim, T. Marquart, H. F. Franzen, *Journal of the Less-Common Metals* **1990**, 158, L9.
- [256] T. H. Lee, S. J. Kim, E. Shin, S. Takaki, *Acta Crystallographica B* **2006**, 62, 979.
- [257] G. Berg, C. Friedrich, E. Broszeit, C. Berger, *Surface and Coatings Technology* **1996**, 86-87, 184.
- [258] B. Navinšek, P. Panjan, *Thin Solid Films* **1993**, 223, 4.
- [259] I. Milošev, H.-H. Strehblow, B. Navinšek, *Thin Solid Films* **1997**, 303, 246.
- [260] J. Lin, B. Mishra, J. J. Moore, W. D. Sproul, *Surface and Coatings Technology* **2008**, 202, 3272.

-
-
- [261] D. V. Dunsmore, H. Patrovsky, *Medical device having a smooth, hardened surface with chromium nitride*, U. S. Patent 20050164041 A1, **28. Juli 2005**.
- [262] J. D. Sartor, W. E. Robinson, T. W. Boucher, *Non-stick coated electrosurgical instruments comprising titanium nitride coating, chromium nitride coating, and hexamethyldisiloxane plasma coating, and method for manufacturing the same*, U. S. Patent 20170119456 A1, **04. Mai 2017**.
- [263] M. Wu, X. Lin, Y. Wang, L. Wang, W. Guo, D. Qi, X. Peng, A. Hagfeldt, M. Gratzel, T. Ma, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134, 3419.
- [264] M.-S. Balogun, Y. Huang, W. Qiu, H. Yang, H. Ji, Y. Tong, *Materials Today* **2017**, 20, 425.
- [265] O. Jankovský, D. Sedmidubský, Š. Huber, P. Šimek, Z. Sofer, *Journal of the European Ceramic Society* **2014**, 34, 4131.
- [266] P. Eklund, S. Kerdsonpanya, B. Alling, *Journal of Materials Chemistry C: Materials for Optical and Electronic Devices* **2016**, 4, 3905.
- [267] B. Das, M. V. Reddy, G. V. Subba Rao, B. V. R. Chowdari, *RSC Advances* **2012**, 2, 9022.
- [268] Z. Zhang, R. Liu, Y. Qian, *Materials Research Bulletin* **2002**, 37, 1005.
- [269] Y. Li, L. Gao, J. Li, D. Yan, *Journal of the American Ceramic Society* **2002**, 85, 1294.
- [270] X. Jin, L. Gao, J. Sun, *Acta Materialia* **2006**, 54, 4035.
- [271] P. Cai, J. Zhu, Z. Yang, Y. Qian, *Materials Chemistry and Physics* **2006**, 95, 1.
- [272] L. Cunha, M. Andritschky, K. Pischow, Z. Wang, *Thin Solid Films* **1999**, 355-356, 465.
- [273] B. Navinšek, P. Panjan, I. Milošev, *Surface and Coatings Technology* **1997**, 97, 182.
- [274] Y. Ogino, T. Yamasaki, N. Atzumi, K. Yoshioka, *Materials Transactions, JIM* **1993**, 34, 1212.
- [275] C. Giordano, M. Antonietti, *Nano Today* **2011**, 6, 366.
- [276] X. F. Qian, X. M. Zhang, C. Wang, K. B. Tang, Y. Xie, Y. T. Qian, *Materials Research Bulletin* **1999**, 34, 433.
- [277] G. Spacu, P. Voichescu, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1940**, 243, 288.
- [278] R. Blix, *Zeitschrift für Physikalische Chemie, Abteilung B: Chemie der Elementarprozesse, Aufbau der Materie* **1929**, 3, 229.
- [279] B. S. Rao, S. P. Sanyal, *Physical Review B* **1990**, 42, 1810.
- [280] H. Saalfeld, *Zeitschrift für Kristallographie* **1964**, 120, 342.
- [281] O. Schmitz-Dumont, J. Pilzecker, H. F. Piepenbrink, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1941**, 248, 175.
- [282] O. Schmitz-Dumont, G. Broja, H. F. Piepenbrink, *Zeitschrift für anorganische Chemie* **1947**, 254, 329.
- [283] C. Ravi, H. K. Sahu, M. C. Valsakumar, A. van de Walle, *Physical Review B* **2010**, 81, 104111.
- [284] F. Kubel, W. Lengauer, K. Yvon, K. Knorr, A. Junod, *Physical Review B* **1988**, 38, 12908.
- [285] O. N. Carlson, J. F. Smith, R. H. Nafziger, *Metallurgical and Materials Transactions A* **1986**, 17, 1647.

-
- [286] A. N. Christensen, B. Lebech, *Acta Crystallographica Section B* **1979**, 35, 2677.
- [287] X. Zhou, H. Chen, D. Shu, C. He, J. Nan, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2009**, 70, 495.
- [288] A. Morel, Y. Borjon-Piron, R. L. Porto, T. Brousse, D. Bélanger, *Journal of the Electrochemical Society* **2016**, 163, A1077.
- [289] P. J. Hanumantha, M. K. Datta, K. S. Kadakia, D. H. Hong, S. J. Chung, M. C. Tam, J. A. Poston, A. Manivannan, P. N. Kumta, *Journal of the Electrochemical Society* **2013**, 160, A2195.
- [290] H.-M. Lee, G. H. Jeong, S.-W. Kim, C.-K. Kim, *Applied Surface Science* **2017**, 400, 194.
- [291] M. Wu, H. Guo, Y.-n. Lin, K. Wu, T. Ma, A. Hagfeldt, *Journal of Physical Chemistry C* **2014**, 118, 12625.
- [292] P. Krawiec, P. L. De Cola, R. Gläser, J. Weitkamp, C. Weidenthaler, S. Kaskel, *Advanced Materials* **2006**, 18, 505.
- [293] S. Wang, X. Yu, J. Zhang, L. Wang, K. Leinenweber, D. He, Y. Zhao, *Crystal Growth & Design* **2015**, 16, 351.
- [294] U. Helmersson, S. Todorova, S. A. Barnett, J. E. Sundgren, L. C. Markert, J. E. Greene, *Journal of Applied Physics* **1987**, 62, 481.
- [295] D. Nicholls, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1962**, 24, 1001.
- [296] G. Jantsch, K. Bergmann, H. Rupp, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1950**, 262, 223.
- [297] N. Pessall, R. E. Gold, H. A. Johansen, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1968**, 29, 19.
- [298] P. Tolédano, G. Krexner, M. Prem, H. P. Weber, V. Dmitriev, *Physical Review B* **2001**, 64, 144104.
- [299] D. P. Dinega, M. G. Bawendi, *Angewandte Chemie* **1999**, 111, 1906.
- [300] S. Sun, C. B. Murray, *Journal of Applied Physics* **1999**, 85, 4325.
- [301] A. Y. Liu, D. J. Singh, *Journal of Applied Physics* **1993**, 73, 6189.
- [302] E. A. Owen, D. Madoc Jones, *Proceedings of the Physical Society, London, Section B* **1954**, 67, 456.
- [303] G. A. Prinz, *Physical Review Letters* **1985**, 54, 1051.
- [304] M. Uhl, J. Kübler, *Physical Review Letters* **1996**, 77, 334.
- [305] W. A. Sławiński, E. Zacharaki, H. Fjellvåg, A. O. Sjøstad, *Crystal Growth & Design* **2018**, 18, 2316.
- [306] C.-S. Yoo, P. Söderlind, H. Cynn, *Journal of Physics: Condensed Matter* **1998**, 10, L311.
- [307] R. Torchio, C. Marini, Y. O. Kvashnin, I. Kantor, O. Mathon, G. Garbarino, C. Meneghini, S. Anzellini, F. Occelli, P. Bruno, A. Dewaele, S. Pascarelli, *Physical Review B* **2016**, 94, 024429.
- [308] S.-W. Kim, S. U. Son, S. S. Lee, T. Hyeon, Y. K. Chung, *Chemical Communications* **2001**, 21, 2212.
- [309] G. Prieto, A. Martínez, P. Concepción, R. Moreno-Tost, *Journal of Catalysis* **2009**, 266, 129.
-

-
- [310] J.-M. Yan, X.-B. Zhang, H. Shioyama, Q. Xu, *Journal of Power Sources* **2010**, 195, 1091.
- [311] L. Wu, Q. Li, C. H. Wu, H. Zhu, A. Mendoza-Garcia, B. Shen, J. Guo, S. Sun, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, 137, 7071.
- [312] M. Cavalier, M. Walls, I. Lisiecki, M. P. Pileni, *Langmuir* **2011**, 27, 5014.
- [313] R. N. Grass, W. J. Stark, *Journal of Materials Chemistry* **2006**, 16, 1825.
- [314] P. Gambardella, S. Rusponi, M. Veronese, S. S. Dhesi, C. Grazioli, A. Dallmeyer, I. Cabria, R. Zeller, P. H. Dederichs, K. Kern, C. Carbone, H. Brune, *Science* **2003**, 300, 1130.
- [315] A.-M. Zieschang, Masterarbeit, *Reduktion von Metallen in flüssigem Ammoniak*, Technische Universität Darmstadt, **2015**.
- [316] O. Gutfleisch, K. H. Müller, K. Khlopkov, M. Wolf, A. Yan, R. Schäfer, T. Gemming, L. Schultz, *Acta Materialia* **2006**, 54, 997.
- [317] J. S. Kanady, P. Leidinger, A. Haas, S. Titlbach, S. Schunk, K. Schierle-Arndt, E. J. Crumlin, C. H. Wu, A. P. Alivisatos, *J Am Chem Soc* **2017**, 139, 5672.
- [318] H. Imamura, Y. Kasuga, K. Abe, Y. Sakata, S. Tsuchiya, *Catalysis Letters* **1995**, 32, 115.
- [319] E. Hornbogen, H. Warlimont, B. Skrotzki, *Metalle - Struktur und Eigenschaften der Metalle und Legierungen*, 7. Auflage, Springer Vieweg, Berlin, 2019.
- [320] M. Merches, W. E. Wallace, R. S. Craig, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1981**, 24, 97.
- [321] K. S. V. L. Narasimhan, W. E. Wallace, *IEEE Transactions on Magnetics* **1977**, MAG-13, 1333.
- [322] S. Hirosawa, W. E. Wallace, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1982**, 30, 238.
- [323] O. V. Chernysheva, A. P. Menushenkov, A. V. Tsvyashchenko, L. N. Fomicheva, A. A. Ivanov, A. V. Kuznetsov, *Journal of Physics: Conference Series* **2016**, 747.
- [324] L. Nordström, M. S. S. Brooks, B. Johansson, *Journal of Applied Physics* **1991**, 70, 6583.
- [325] K. H. J. Buschow, *Journal of the Less-Common Metals* **1972**, 26, 329.
- [326] L. J. E. Hofer, W. C. Peebles, *Journal of the American Chemical Society* **1947**, 69, 893.
- [327] W. Klemm, G. Winkelmann, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1956**, 288, 87.
- [328] J. P. Chen, K. M. Lee, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, G. C. Hadjipanayis, *Journal of Applied Physics* **1994**, 75, 5876.
- [329] M. Nishikawa, E. Kita, T. Erata, A. Tasaki, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1993**, 126, 303.
- [330] J. R. Childress, C. L. Chien, *Physical Review B* **1991**, 43, 8089.
- [331] H. Imamura, K. Mizuno, K. Ohishi, E. Suda, K. Kanda, Y. Sakata, S. Tsuchiya, *Journal of Alloys and Compounds* **1998**, 275-277, 903.
- [332] H. Imamura, Y. Sakata, Y. Tsuruwaka, S. Mise, *Journal of Alloys and Compounds* **2006**, 408-412, 1113.

-
- [333] R. Eßmann, G. Kreiner, A. Niemann, D. Rechenbach, A. Schmieding, T. Sichla, U. Zachwieja, H. Jacobs, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1996**, 622, 1161.
- [334] J. M. Newman, M. Binns, T. W. Hambley, H. C. Freeman, *Inorganic Chemistry* **1991**, 30, 3499.
- [335] A. Leineweber, H. Jacobs, R. Eßmann, P. Allenspach, F. Fauth, P. Fischer, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2001**, 627, 2063.
- [336] C. C. Matignon, R. Trannoy, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* **1905**, 140, 141.
- [337] W. Klemm, J. Rockstroh, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1928**, 176, 181.
- [338] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallographica* **1948**, 1, 265.
- [339] R. S. Seymour, A. W. Pryor, *Acta Crystallographica B* **1970**, 26, 1487.
- [340] M. Nagib, H. Kistrup, H. Jacobs, *Atomkernenergie* **1975**, 26, 87.
- [341] A. Ievins, M. Straumanis, K. Karlsons, *Zeitschrift für Physikalische Chemie, Abteilung B: Chemie der Elementarprozesse, Aufbau der Materie* **1938**, 40, 146.
- [342] G. W. Beall, W. O. Milligan, H. A. Wolcott, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1977**, 39, 65.
- [343] B. Fröhling, G. Kreiner, H. Jacobs, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1999**, 625, 211.
- [344] W. P. Davey, *Physical Review* **1921**, 17, 402.
- [345] V. I. Matkovich, *Boron and Refractory Borides*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1977.
- [346] X. X. Wei, W. Xu, J. L. Kang, M. Ferry, J. F. Li, *Journal of Materials Science* **2016**, 51, 6436.
- [347] E. Bykova, A. A. Tsirlin, H. Gou, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, *Journal of Alloys and Compounds* **2014**, 608, 69.
- [348] R. Kiessling, *Acta Chemica Scandinavica* **1950**, 4, 209.
- [349] N. Lundquist, H. P. Myers, R. Westin, *Philosophical Magazine* **1962**, 7, 1187.
- [350] M.-C. Cadeville, M. A. J.-P. Meyer, *Comptes Rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences* **1962**, 255, 3391.
- [351] R. Kuentzler, *Journal of applied Physics* **1970**, 41, 908.
- [352] Y. Bourourou, L. Beldi, B. Bentría, A. Gueddouh, B. Bouhafs, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2014**, 365, 23.
- [353] T. B. Shashkina, B. I. Kotlyar, E. A. Zhurakovskii, *Theoretical and Experimental Chemistry* **1974**, 7, 560.
- [354] E. E. Havinga, H. Damsma, P. Hokkeling, *Journal of the Less-Common Metals* **1972**, 27, 169.
- [355] T. Kanomata, Y. Ise, N. Kumagai, A. Haga, K. Kamishima, T. Goto, H. M. Kimura, H. Yoshida, T. Kaneko, A. Inoue, *Journal of Alloys and Compounds* **1997**, 259, L1.
- [356] A. Iga, *Journal of the Physical Society of Japan* **1966**, 21, 1464.
- [357] D. Fruchart, P. Chaudouet, R. Fruchart, A. Rouault, J. P. Senateur, *Journal of Solid State Chemistry* **1984**, 51, 246.

-
- [358] R. Fruchart, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* **1963**, 256, 3304.
- [359] A. Corrias, G. Ennas, G. Licheri, G. Marongiu, G. Paschina, *Chemistry of Materials* **1990**, 2, 363.
- [360] G. N. Glavee, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, G. C. Hadjipanayis, *Langmuir* **1993**, 9, 162.
- [361] D. Portehault, S. Devi, P. Beaunier, C. Gervais, C. Giordano, C. Sanchez, M. Antonietti, *Angewandte Chemie* **2011**, 123, 3320.
- [362] S. Rundqvist, *Acta Chemica Scandinavica* **1958**, 12, 658.
- [363] S. K. Pal, K. P. Skokov, T. Groeb, S. Ener, O. Gutfleisch, *Journal of Alloys and Compounds* **2017**, 696, 543.
- [364] S. Klemenz, Dissertation, *Nanoskalige 3d-Übergangsmetallboride: Synthese und Charakterisierung*, Technische Universität Darmstadt, **2017**.
- [365] G. N. Glavee, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, G. C. Hadjipanayis, *Inorganic Chemistry* **1993**, 32, 474.
- [366] S. Omori, Y. Hashimoto, *Transactions of the Japan Institute of Metals* **1976**, 17, 571.

Anhang

4.1. Rietveld-Anpassungen der Cobaltborid-Proben nach unterschiedlichen Waschprozeduren

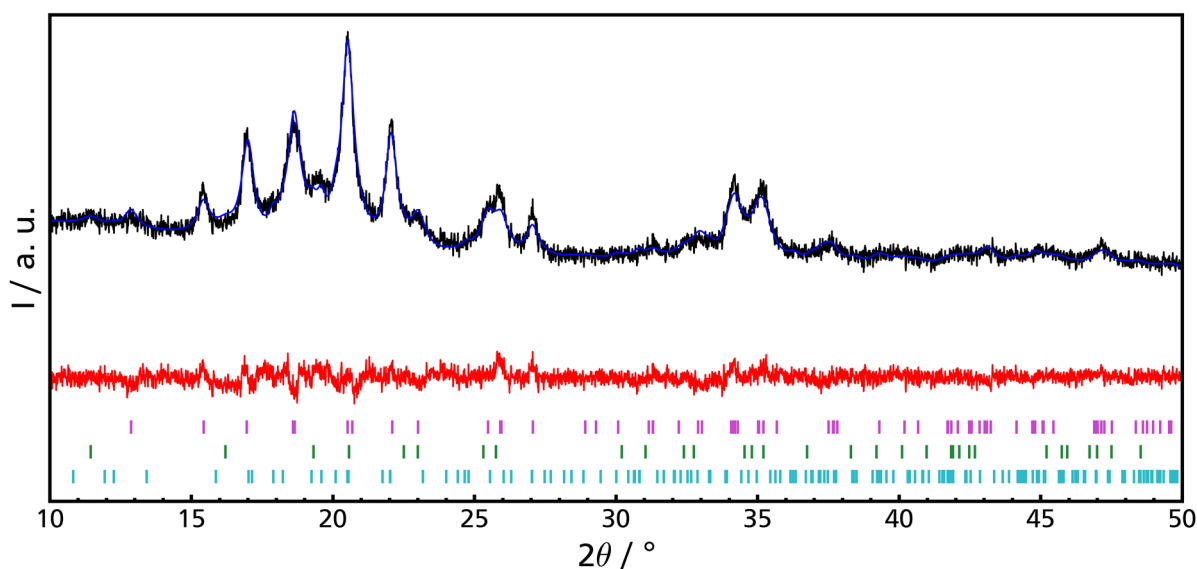


Abbildung 78: Rietveld-Anpassung des Röntgenpulverdiffraktogramms der Co-B-Partikel nach zweimaligem schnellen Waschen mit Ethanol und Temperaturbehandlung bei 873 K basierend auf den Strukturmodellen von CoB (*Pnma*, violett),^[348] Co₃B (*Pnma*, hellblau)^[357] und Co₂B (*I4/mcm*, grün)^[354] (schwarz: beobachtet, blau: berechnet, rot: Differenzkurve).

Tabelle 21: Ergebnisse der Rietveld-Anpassung der Röntgenpulverdiffraktogramme der Co-B-Partikel nach zweimaligem schnellen Waschen mit Ethanol und Temperaturbehandlung bei 873 K basierend auf den Strukturmodellen von CoB (*Pnma*),^[348] Co₃B (*Pnma*)^[357] und Co₂B (*I4/mcm*)^[354].

Phase	CoB	Co ₂ B	Co ₃ B
Phasenanteil / Gew.-%	68,5(4)	10,9(2)	20,5(4)
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>I4/mcm</i>	<i>Pnma</i>
Kristallitgröße (Lorentz) / nm	7,8(9)	5,6(2)	13,2(6)
<i>a</i> / Å	5,282(2)	5,032(3)	5,140(3)
<i>b</i> / Å	3,0316(9)	-	6,644(4)
<i>c</i> / Å	3,9518(9)	4,229(5)	4,560(3)
<i>V</i> / Å ³	63,27(3)	107,1(2)	155,8(2)
R _{exp}		3,32	
R _{wp}		3,90	
GOF		1,17	

Struktur	CoB			Co ₂ B			Co ₃ B		
Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Co1	0,1763(5)	0,25	0,125	0,162(2)	0,662(4)	0	0,169(2)	0,056(2)	0,182(3)
Co2	-	-	-	-	-	-	0,069(3)	0,25	0,658(5)
B1	0,084(3)	0,25	0,6171(7)	0	0	0,25	0,53(2)	0,25	0,32(4)

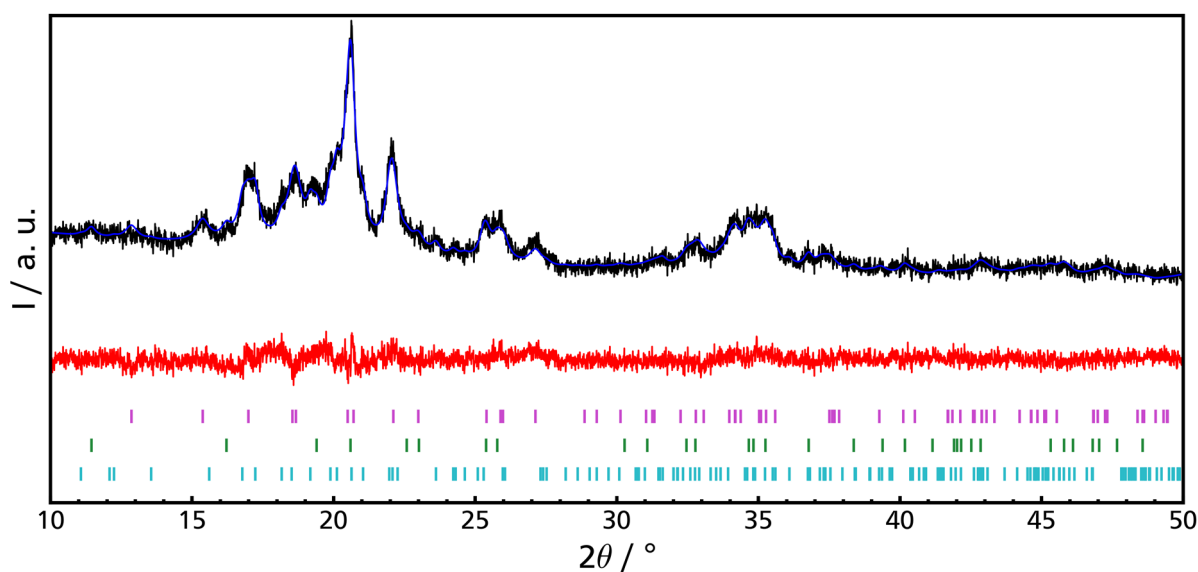


Abbildung 79: Rietveld-Anpassung des Röntgenpulverdiffraktogramms der Co-B-Partikel nach langsamen Waschen mit Ethanol und Temperaturbehandlung bei 873 K basierend auf den Strukturmodellen von CoB (*Pnma*, violett),^[348] Co₃B (*Pnma*, hellblau)^[357] und Co₂B (*I4/mcm*, grün)^[354] (schwarz: beobachtet, blau: berechnet, rot: Differenzkurve).

Tabelle 22: Ergebnisse der Rietveld-Anpassung der Röntgenpulverdiffraktogramme der Co-B-Partikel nach langsamen Waschen mit Ethanol und Temperaturbehandlung bei 873 K basierend auf den Strukturmodellen von CoB (*Pnma*),^[348] Co₃B (*Pnma*)^[357] und Co₂B (*I4/mcm*)^[354].

Phase	CoB	Co ₂ B	Co ₃ B
Phasenanteil / Gew.-%	45,5(5)	19,6(4)	35,0(5)
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>I4/mcm</i>	<i>Pnma</i>
Kristallitgröße (Lorentz) / nm	8,1(2)	10,8(4)	13,7(5)
<i>a</i> / Å	5,302(3)	5,028(2)	5,223(2)
<i>b</i> / Å	3,024(2)	-	6,651(3)
<i>c</i> / Å	3,947(2)	4,210(2)	4,408(2)
<i>V</i> / Å ³	63,30(5)	106,44(7)	153,1(1)
R _{exp}		4,91	
R _{wp}		5,07	
GOF		1,03	

Struktur	CoB			Co ₂ B			Co ₃ B		
Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Co1	0,1723(9)	0,25	0,125	0,160(7)	0,660(3)	0	0,174(2)	0,062(2)	0,147(3)
Co2	-	-	-	-	-	-	0,047(2)	0,25	0,620(4)
B1	0,117(5)	0,25	0,61(2)	0	0	0,25	0,44(2)	0,25	0,59(2)

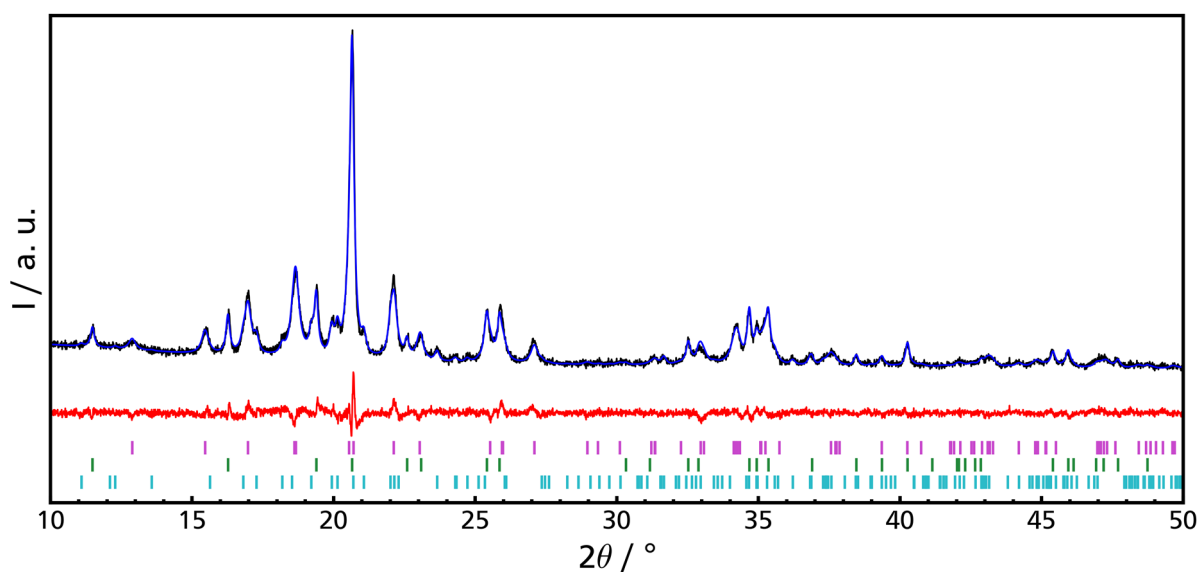


Abbildung 80: Rietveld-Anpassung des Röntgenpulverdiffraktogramms der Co-B-Partikel nach langsamen Waschen mit Ethanol und Temperaturbehandlung bei 973 K basierend auf den Strukturmodellen von CoB (*Pnma*, violett),^[348] Co₃B (*Pnma*, hellblau)^[357] und Co₂B (*I4/mcm*, grün)^[354] (schwarz: beobachtet, blau: berechnet, rot: Differenzkurve).

Tabelle 23: Ergebnisse der Rietveld-Anpassung der Röntgenpulverdiffraktogramme der Co-B-Partikel nach langsamen Waschen mit Ethanol und Temperaturbehandlung bei 973 K basierend auf den Strukturmodellen von CoB (*Pnma*),^[348] Co₃B (*Pnma*)^[357] und Co₂B (*I4/mcm*)^[354].

Phase	CoB	Co ₂ B	Co ₃ B
Phasenanteil / Gew.-%	48,3(2)	33,1(2)	18,6(3)
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>I4/mcm</i>	<i>Pnma</i>
Kristallitgröße (Lorentz) / nm	14,6(2)	26,8(3)	31(2)
<i>a</i> / Å	5,2719(8)	5,0118(2)	5,215(1)
<i>b</i> / Å	3,0283(4)	-	6,627(2)
<i>c</i> / Å	3,9466(5)	4,2118(3)	4,4044(8)
<i>V</i> / Å ³	63,01(2)	105,79(1)	152,19(5)
<i>R</i> _{exp}		3,27	
<i>R</i> _{wp}		4,08	
GOF		1,25	

Tabelle 24: Bei der Rietveld-Anpassung der Röntgenpulverdiffraktogramme der Co₃B-Nanopartikel nach langsamen Waschen mit Ethanol und Temperaturbehandlung bei 973 K basierend auf den Strukturmodellen von CoB (*Pnma*),^[348] Co₃B (*Pnma*)^[357] und Co₂B (*I4/mcm*)^[354] bestimmte Atomlagen.

Struktur	CoB			Co ₂ B			Co ₃ B		
Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Co1	0,1773(4)	0,25	0,125	0,161(3)	0,661(2)	0	0,180(2)	0,057(2)	0,153(2)
Co2	-	-	-	-	-	-	0,036(2)	0,25	0,657(3)
B1	0,077(3)	0,25	0,587(5)	0	0	0,25	0,38(2)	0,25	0,50(2)

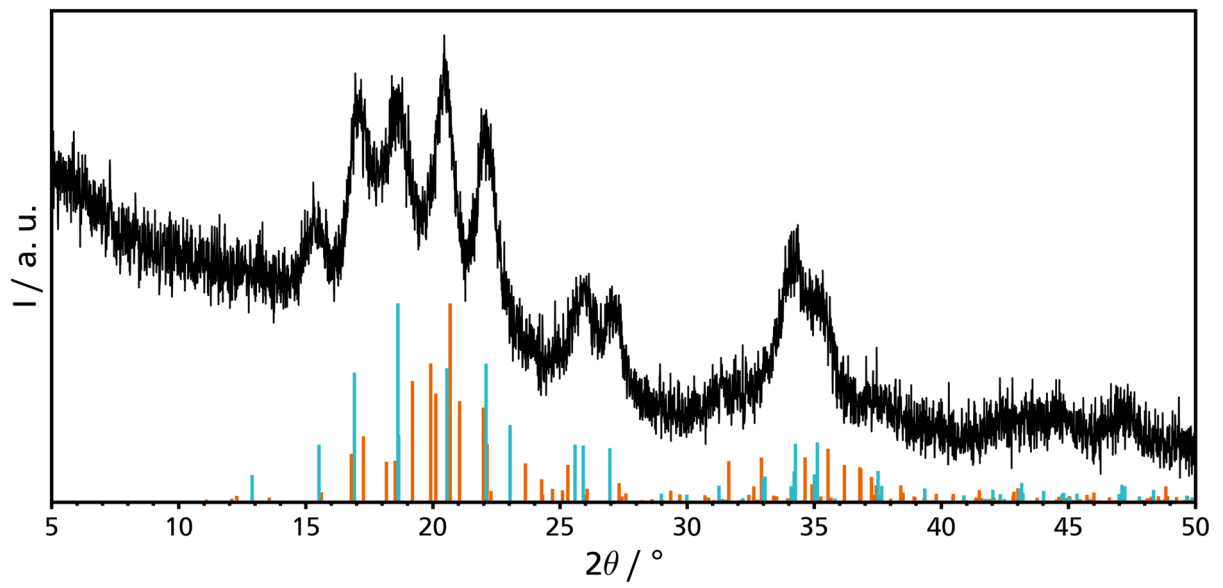


Abbildung 81: Röntgenpulverdiffraktogramm der Co-B-Partikel nach dem Waschen mit THF und Temperaturbehandlung bei 873 K und Vergleich mit den Literaturdaten von Co_3B ($Pnma$, orange)^[348] und CoB ($Pnma$, blau)^[357].

Erklärung

Anne-Marie Caroline Zieschang

30.07.2019

Elisabeth-Hattemer-Straße 4

64289 Darmstadt

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Darmstadt, den 30.07.2019

Anne-Marie Caroline Zieschang

Erklärung der Übereinstimmung

Anne-Marie Caroline Zieschang

Elisabeth-Hattemer-Straße 4

64289 Darmstadt

30.07.2019

Ich erkläre hiermit, dass die elektronische Version der Doktorarbeit mit der schriftlichen Version übereinstimmt. Die elektronische Version liegt dem Prüfungssekretariat vor.

Darmstadt, den 30.07.2019

Anne-Marie Caroline Zieschang